2020

المساعد في

كيمياء السادس العلمي

الفرع الأحيائي

الجزء الأول

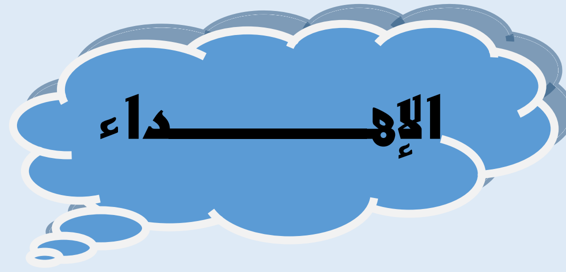
جابر اليوسف

الفصل الأول : الثرموداينمك

الفصل الثاني : الاتزان الكيميائي

الفصل الثالث : الاتزان الآيوني

الفصل الرابع : التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية



إلى مَنْ تحولتْ نبضاتُ قلبهِ إلى ترنيمةِ أغنيةٍ تحكي بقايا حلم ......

إلى مَنْ شربَ الموتَ وعبرَ النـار .. ..

أخـــــــي ....



الدراسة الفعّالة

اذا اردت الارتقاء في مستواك الدراسي لا تكن فقط متلقي للمعلومة بل كن مشاركا وباحثا عنها باستخدام شتى الوسائل المتاحة و الممكنة . عند ذاك تصبح لديك قدرات ذاتية تمكنك من احداث تغييرات فعّالة لتحقيق الارتقاء و التفوق .

1- نظم وقتك بشكل مناسب.
2- عند دراستك استشعر انك مدرسا وطالبا في نفس الوقت.
3- جزّء الفصل الى الموضوعات او النقاط التي يذكرها المنهج.
4- جزّء الموضوع قيد الدراسة الى ثلاث أجزاء.

الجزء النظري يتعلق بدراسة المفاهيم والحقائق من تعاريف و تعاليل وملاحظات وغيرها من تلك التي يتعرض لها المنهج . فسيوفر لك الإجابة لكل الأسئلة المتعلقة كما انه سيوفر لك فهما للقوانين والعلاقات الحسابية.

الجزء الثاني حفظ القوانين والعلاقات التي تتعلق بحل مسائل الموضوع .

الجزء الثالث : البدء بحل امثلة وتمارين الموضوع التي وردت في المنهج وحل بعض المسائل الاثرائية.

خطوات حل المسألة

1- اقرأ المسألة وافهمها ولا تستبق النتائج واعرف نوع المشكلة (الطلب)
2- حدد وميز بين الذي يعطى والذي يسال عنه فلكل سؤال معطيات او معلومات ومطلوب البحث عنه يأتي عادة بصيغة طلب (سؤال) مثلا (احسب. , جد. , ما مقدار . كم. الخ.)
3- يمكن ايجاد المطلوب من خلال تطبيق علاقة او قانون تمت صياغته بشكل معادلات رياضية اعطيت لها رموز تتفق مع المصطلحات الكيميائية .
4- بعد ان تكتب القانون المناسب لإيجاد المطلوب ابدأ بالبحث عن كل المعلومات التي يحتاجها القانون وفي حالة عدم اعطائها في المسالة ابحث عن علاقة جديدة او قانون يمكنك من خلاله من ايجادها لغرض التعويض في القانون الاصلي وقد تكون هناك اكثر من معلومة مجهولة لابد من ايجادها من خلال البحث عن علاقات او قوانين اخرى ومن ثم التعويض بها في القانون .
5 - قارن جوابك مع الجواب النموذجي الموجود في هذا الاعداد.

الكسور العشرية واللوغارتمات وكيفية التعامل معها في الحسابات

انتبه : عند حل المسائل الحسابية فقد تم تحديد عدد الأرقام يمين الفاصلة بثلاثة ارقام

تعني القيمة 0.002 اثنان من الالف ولتمثيلها بشكل كسر نكتبها بالصيغة الاتية

$\frac{2}{1000}$ ولكتابتها بصيغة أُسية فنكتبها 2×10^{-3} (بعدد المراتب يمين الفاصلة)

ملاحظة :
عند تقديم الفاصلة الى الامام نضيف الى الاس السالب بقدر المراتب التي قدّمنا بها الفاصلة اما عند ارجاع الفاصلة الى اليسار فنطرح من الاس السالب بقدر عدد مرات ارجاع الفاصلة .

مثال : 6.2×10^{-3} (الكتابة المفضلة في لغة الرياضيات)
عند تقديم الفاصلة مرتبة واحدة الى الامام تصبح $62 X 10^{-4}$ وعند ارجاعها يسارا مرتبة واحدة مثلا تكون $0.62X10^{-2}$
ان الغاية من كتابة القيم بشكل قيم اسّية هو لغرض سهولة التعامل معها في العمليات الحسابية كالضرب والجمع والقسمة . فعند عملية الضرب نجمع الاسس والتي اساسها 10 وعند عملية القسمة نطرح الاسس التي أساسها 10 كما موضح ادناه

مثال : جد قيمة ناتج ضرب $5x\ 10^{-3}$ × $6x10^{-4}$ الحل : $5 X 10^{-3} \times 6 X 10^{-4}$ $= 5 \times 6 \times 10^{-3+(-4)}$ $= 30 \times 10^{-7}$ او $= 3 \times 10^{-6}$	مثال : جد ناتج قسمة العدد $3x\ 10^{-2}$ على العدد $6x\ 10^{-4}$ الحل : $\frac{3 x 10^{-2}}{6 x 10^{-4}} = 0.5 x10^{-2+4} = 50$

وعند عملية الجمع او الطرح نتبع طريقة وهي ان نجعل الاسس السالبة متساوية من خلال تقديم الفاصلة الى اليمين مرتبة واحدة او اكثر او ارجاعها الى اليسار مرتبة او اكثر .

مثال /جد ناتج جمع العددين $3x\ 10^{-3}$ و $6x\ 10^{-4}$ الحل : $6 x 10^{-4} + 3 x10^{-3} = 0.6 x 10^{-3} + 3 x 10^{-3}$ $= 3.6 x10^{-3}$	مثال : جد ناتج طرح العدد $32 x 10^{-5}$ من العدد $64 x10^{-3}$ الحل : $64x10^{-3} - 32x10^{-5} = 64 x10^{-3} - 0.32X10^{-3}$ $= 63.68 x10^{-3}$

عملية ضرب الكسور العُشرية :

في البداية اضرب الكسرين دون النظر الى عدد المراتب يمين الفاصلة ثم ضع الفاصلة في الناتج بحيث يكون عدد المراتب يمين الفاصلة يساوي مجموع مراتب الكسرين .

مثال : $18 X 10^{-5} = 0.00018 = 0.006 X 0.03$
نعيد كتابة الناتج بالطريقة المفضلة بالشكل الاتي $1.8 X10^{-4}$
ويمكن الحل بطريقة ثانية وهي طريقة الاسس $6 x 10^{-3} x 3x10^{-2} = 1.8 x 10^{-4}$

اللوغاريتمات العَشرية Logarithms

لوغاريتم عدد هو القوة التي يجب ان يرفع اليها الرقم 10 لكي يساوي العدد . لذلك فلوغاريتم 10000 أو 10^4 هو 4 ولوغاريتم 0.01 أو 10^{-2} هو 2 – .

ولا تكون معظم الاعداد عبارة عن قوى اعداد صحيحة لـ 10 لذلك فان لوغاريتماتها لا تكون واضحة مباشرة ويمكن تحديدها بواسطة الحاسبة العلمية او تعطى في المسألة .

الخواص الأساسية للوغاريتمات

1- لوغاريتم قوة أي عدد يساوي حاصل ضرب درجة القوة في لوغاريتم العدد . مثلا $\log 10^{-2} = -2 \log 10$	2 ـ لوغاريتم حاصل ضرب عددين يساوي مجموع لوغاريتمي العددين . مثلا $\log 2 \times 10 = \log 2 + \log 10$	
3 ـ لوغاريتم خارج قسمة عددين يساوي لوغاريتم المقسوم مطروحا منه لوغاريتم المقسوم عليه مثال : $\log 2/5 = \log 2 - \log 5$	4 – لوغاريتم أي عدد للأساس 10 هو الأس الذي يرفع إليه هذا الأساس لينتج العدد المفروض مثلا $X = 10^{-5} \Rightarrow \log X = -5$	
5 ـ اللوغاريتم المقلوب او معكوس اللوغارتم : مثال $2 = \log^{-1} 0.3 \Rightarrow \text{Log } 2 = 0.3$	log 1 = 0.0 log 2 = 0.3 Log 10 = 1 log 100 = 2	حفظ

سؤال 1 : جد قيمة $\log 10^5$ الحل : $\log 10^5 = 5 \log 10 = 5$	سؤال 2 : وجد ان مقلوب لوغاريتم عدد يساوي 2.75 فما هو العدد ؟ اذا علمت ان $\log^{-1} 0.75 = 5.62$ $\log^{-1} 2.75 = 10^{2.75} = 10^2 \times 10^{0.75}$ $\log^{-1} 2.75 = 5.62 \times 10^2 = 562$
سؤال 3 : وجد ان مقلوب لوغاريتم عدد يساوي -10.7 فما هو العدد ؟ الحل : الطريقة الاولى : $\log^{-1} -10.7$ $\log^{-1} (-11 + 0.3)$ $\log^{-1} -11 \times \log^{-1} 0.3$ من الجداول او الحاسبة ان $\log 2 = 0.3$ $\log^{-1} -11 \times \log^{-1} 0.3 = 2 \times 10^{-11}$ الطريقة الثانية : ناخذ عدد صحيح اكبر من القيمة 10.7 وهو 11 $\log^{-1} -10.7 = 10^{-10.7}$ $\log^{-1} -10.7 = 10^{-10.7} \times 10^{+11} \times 10^{-11}$ $\log^{-1} -10.7 = 10^{0.3} \times 10^{-11} = 2 \times 10^{-11}$	سؤال 4 : جد قيمة Y في ما ياتي $y = \log 5.7$ $y = \log 5.7$ من الحاسبة فان $\log 5.7 = 0.755$ اذن $y = 0.755$ سؤال 5 : جد قيمة X في $\log X = 0.755$ علما ان $\log 5.7 = 0.755$ الحل $\log X = 0.755$ ولكن $\log 5.7 = 0.755$ فإن $\log X = \log 5.7$ اذن $X = 5.7$

The Natural Logarithm (Ln) : اللوغاريتم الطبيعي

هناك بعض العلاقات والقوانين تستخدم فيها اللوغاريتم الطبيعي (ln) وعادة تعطى قيمته في المسألة او يمكن ايجاده باستخدام الحاسبة العلمية . او يمكن ان نجدها بدلالة لوغاريتم ذلك العدد عن طريق

العلاقة :

$\ln X = 2.303 \text{ Log } X$ او بالتقريب $\ln X = 2.3 \text{ Log } X$

مثال : جد قيمة X في $\ln X = 1.74$ علما ان $\ln 5.7 = 1.74$

الحل : $\cancel{\ln} X = \cancel{\ln} 5.7 \Longrightarrow X = 5.7$

مثال 1: جد قيمة ln 570 علما ان log570= 2.756 $\ln 570 = 2.303 \text{ Log } 570$ $\ln 570 = 2.303 \times 2.756$ $\ln 570 = 6.347$	مثال 2: جد قيمة ln 0.001 $\text{Ln } X = 2.3 \text{ Log } X$ $\text{Ln } 10^{-3} = 2.3 \text{ Log } 10^{-3}$ $\text{Ln } 10^{-3} = -6.9$ مثال : جد قيمة k في $(2.303)^2 = 2.303 \ln k$ $\ln k = (2.303)^2 / 2.303 = 2.303$ $\ln k = 2.303 \log k$ $2.303 = 2.303 \log k$ $\log k = 1 \Longrightarrow k = \log^{-1} 1 \Longrightarrow k = 10$

إذا أرذل الله عبداً ، حظر عليه العلم



2020

الفصل الاول

الثرموداينمك

الفرع الاحيائي

1-1: الطاقة

تعد الطاقة احدى صفات المادة التي تحدد حالتها ونشاطها وقدرتها على احداث التغيير في النظام والوسط المحيط . وهناك انواع او صورمختلفة من الطاقة منها الطاقة الحرارية، الطاقة الكهربائية، الطاقة الميكانيكية، الطاقة الضوئية، الطاقة النووية ، الطاقة الكيميائية ، الخ .

تنقسم الطاقة الى قسمين رئيسين هما :

اولا : الطاقة الكامنة :_وتشمل الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود .

ثانيا:الطاقة الحركية: وتشمل طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك والسيارات .. الخ

س : ما المقصود بالثرموداينمك ؟

الجواب : وهو العلم الذي يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها من شكل الى اخر للاستفادة منها في مجالات الحياة وهو يفسر كثير من الظواهر منها :

1 – سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.
2 – التنبؤ بحدوث التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية .
3 – حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي .
4 – سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية .

علل : لا يستطيع علم الثرموداينمك ان يبيّن سرعة حدوث التغير .

الجواب : لانه يهتم فقط بدراسة الطاقة وتحولاتها من شكل الى اخر بينما سرعة التفاعل من اهتمام علم الحركيات .

القانون الاول للثرموداينمك :

الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم (ضمن النطاق البشري) ولكن يمكن تحويلها من شكل الى اخر .

س: أعطِ حالة او ظاهرة تفسر فيها القانون الاول للثرموداينمك ؟

الجواب : تحول الطاقة الكامنة في الماء الى طاقة حركية اذا تم تحريك الماء من اعلى الشلالات الى اسفله لان الطاقة الناتجة يمكن ان تدّور المحرك لتوليد الطاقة الكهربائية.

1-2: وحدات الطاقة ودرجة الحرارة

ان الوحدات المستخدمة للتعبير عن الطاقة حسب النظام الدولي للوحدات SI هي الجول (J)
درجة الحرارة المستخدمة في الثرموداينمك هي كلفن K (تقرأ وليس درجة كلفن) وتحسب
من درجة الحرارة بالوحدات السيليزية C^o

العلاقة التى تربط بين درجة الحرارة بمقياس كلفن وبين درجة الحرارة بالمقياس السيليزى
هي : $T\,(K^{\circ}) = t\,(c^{o}) + 273$

سؤال : حول $20C^{\circ}$ الى كلفن (الدرجة الحرارية المطلقة)

$$T\,(K^{\circ}) = 293\ C^{\circ} \times \frac{1\ k^{\circ}}{1\ C^{\circ}} \longrightarrow T\,(K^{\circ}) = t\,(c^{o}) + 273\,(c^{o}) \times \frac{1\ k^{\circ}}{1\ C^{\circ}}$$

$$T = 293\ k$$

1-3: بعض مصطلحات الثرموداينمك

اولا / الكون : هو مفهوم يطلق على مجموعة النظام والمحيط.

ثانيا / النظام : هو جزء معين من الكون نهتم بدراسته ويتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية او كيميائية محدود بحدود معينة قد تكون حقيقية او تخيليه ، وهو على ثلاثة انواع وهي النظام المفتوح والنظام المغلق والنظام المعزول.

انواع الانظمة في الثرموداينمك

اولا / النظام المفتوح :

هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط .

مثال : اناء معدني يحتوي على ماء مغلي فانه يلاحظ ان مادة النظام (الماء) تتصاعد على شكل بخار الى المحيط كما ان حرارة الماء تتسرب الى المحيط .

ثانيا / النظام المغلق :

هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتغيير كمية مادة النظام .

مثال/ اناء معدني مغلق تماما يحتوي على ماء مغلي سوف تتسرب الحرارة فقط الى المحيط بينما تبقى كمية مادة النظام ثابتة .

ثالثا / النظام المعزول :

هو النظام الذي لا تسمح حدوده بتبادل كل من مادة النظام وطاقته مع المحيط اي ان النظام لا يتاثر بالمحيط مثال ذلك الثرموس.



المحيط :

مصطلح ثرموداينمكي يطلق على كل ما يحيط بالنظام ويؤثر عليه من تغيرات فيزيائية او كيميائية .

خواص النظام :

هي المتغيرات الفيزيائية التي يمكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولا ت المادة او المواد في النظام والحالة الفيزيائية للمواد مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة.

4-1: الحرارة H

هي أحد اشكال الطاقة الشائعة ويرمز لها بالرمز (q) و تنتقل تلقائيا من جسم درجة حرارته أعلى إلى جسم درجة حرارته اقل وتقاس على هيئة كمية من الطاقة ووحداتها هي الجول J.

درجة الحرارة T :

هي مفهوم لقياس الطاقة الحرارية لجسيمات مادة معينة وتصف لنا شدة الحرارة ومن خلالها يمكن تحديد سريان الحرارة وعادة تقاس بدرجة الحرارة المطلقة K° .

التغير في درجة الحرارة :

تعني الفرق بين درجة الحرارة النهائية final ودرجة الحرارة الابتدائية initial ويرمز لها بالرمز ΔT حيث $\Delta T = T_f - T_i$

العلاقة بين الحرارة المفقودة او الحرارة المكتسبة والتغير في درجة الحرارة

تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة (q) طرديا مع التغير في درجة الحرارة ΔT أي

$q \propto \Delta T$

السعة الحرارية (C) :

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة كتلة مقدارها m من الغرامات من أي مادة درجة سيليزية واحدة ووحدة السعة الحرارية هي J / c°

العلاقة بين كمية الحرارة (q) والسعة الحرارية هي : $q = C \cdot \Delta T$

الحرارة النوعية (Ϛ تقرأ زيتا) :

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة كتلة غرام واحد من اي مادة درجة سيليزية واحدة .

وحدة الحرارة النوعية هي $J / g . c^{\circ}$

العلاقة بين السعة الحرارية والحرارة النوعية : هي

$$C_{J/c} = Ϛ_{J/g.c^{o}} \times m_{g}$$

وبترتيب العلاقتين اعلاه نحصل على العلاقة الاتية

$$q_{J} = Ϛ_{J/g.c} \times m_{g} \times \Delta T \; c^{o}$$

يمكن حساب كمية الحرارة المكتسبة (+=q)عند ارتفاع درجة الحرارة . وكمية الحرارة المفقودة او المنبعثة (- =q)عند انخفاض درجة الحرارة.

طريقة تحويل وحدة الجول الى كيلو جول او بالعكس

تحويل الجول الى كيلو جول

$$KJ = J \times \frac{1\ KJ}{1000\ J}$$

سؤال / حول 1400 J الى KJ

الحل /

$$KJ = 1400\ J \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} = 1.4\ KJ$$

تحويل الكيلو جول الى جول

$$J = KJ \times \frac{1000\ J}{1\ KJ}$$

سؤال / حول 1.4 KJ الى J

الحل/

$$J = 1.4\ KJ \times \frac{1000\ J}{1\ KJ} = 1400\ J$$

ملاحظات مهمة في كيفية حل المسائل

اولا : بعد ان تمكن الطالب من فهم وحفظ جميع العلاقات والقوانين المتعلقة بالموضوع . يقرأ المسألة جيدا ويحدد العلاقة او القانون المناسب لايجاد المطلوب .

ثانيا : يبحث عن المعطيات في المسالة والتي يحتاجها في تطبيقك للعلاقة وفي حالة عدم توفر احد المعطيات في المسالة يبحث عن علاقة اخرى يستطيع ايجاده من خلال استخدامها

$q = C \cdot \Delta T$ (هذه العلاقة تربط بين كمية الحرارة والسعة الحرارية للمادة وΔT)

$q_J = \varsigma_{J/g.c} \times m_g \times \Delta T\ c^o$ (تربط كمية الحرارة والكتلة والحرارة النوعية وΔT)

مثال1-1 : ما مقدار الحرارة الناتجة من تسخين قطعة من الحديد كتلتها 870 g من 5° C إلى 95°C علما ان الحرارة النوعية للحديد 0.45 J / g . c° الحل $\Delta T = T_f - T_I$ $\Delta T = 95 - 5 = 90\ C^\circ$ $q_J = \varsigma_{J/g.c} \times m_g \times \Delta T$ $q = 0.45 \times 870 \times 90$ $q = 35235\ J$	**تمرين 1 - 1 / تغيرت درجة حرارة قطعة من المغنسيوم كتلتها 10 g من درجة 25 C° الى درجة 45 C° مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J احسب الحرارة النوعية للمغنسيوم .** $\Delta T = T_f - T_I$ $\Delta T = 45\ C - 25\ C = 20\ C^\circ$ $q_J = \varsigma_{J/g.c} \times m_g \times \Delta T$ $205\ J = \varsigma_{J/g.c} \times 10\ g \times 20\ c^o$ $\varsigma = 1.025\ j/g.c^o$
اثراء / ما مقدار التغير في درجة الحرارة عند تسخين قطعة من الحديد كتلتها 870g حيث نتجت حرارة مقدارها 35235 J علما ان الحرارة النوعية للحديد تساوي 0.45 J/g c° الحل $q_J = \varsigma_{J/g.c} \times m_g \times \Delta T$ $35235\ J = 0.45 \times 870g \times \Delta T$ $\Delta T = 90\ C^\circ$	**اثـراء / مـا هـي كميـة الحـرارة بـالكيلوجول اللازمة لرفع درجة حرارة 500 g من الحديد من 40 C° إلـى 80 C علمـاً بـأن الحـرارة النوعية للحديد هي 0.45 J / g . c° ؟** $q = \varsigma \times m \times \Delta T$ $q = 0.45 \times 500\ g \times 40\ C^\circ$ $q = 9000\ J$ $q = 9000\ J \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} = 9\ KJ$

5-1: حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي)

أغلب العمليات الكيميائية تحدث عند ضغط ثابت وقليل منها يحدث عند حجم ثابت لذلك فان الحرارة المصاحبة للتفاعل يجري قياسها بشكل اسهل عند ضغط ثابت من عملية قياسها عند حجم ثابت .

ان الحرارة المصاحبة للتفاعل او التحول (ممتصة او منبعثة) ترتبط بخاصية ثرموداينميكية تسمى **الانثالبي**

و يمكن تعريفها

بانها دالة حالة ثرموداينميكية وخاصية شاملة تمثل كمية الحرارة المنبعثة او الممتصة المقاسة بثبوت الضغط ويرمز لها بالرمز H ولا يمكن قياس القيم المطلقة لها لانها دالة حالة ويقاس لها التغير الحاصل فيها ΔH .

حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي) (انثالبي التفاعل) ΔH

هي كمية الحرارة المصاحبة لحصول تفاعل كيميائي او تحول فيزيائي عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة.

ان التغير في الانثالبي يساوي بالضبط حرارة التفاعل q_p المقاسة عند ضغط ثابت . $\Delta H = q_p$

ان قيم التغير في الانثالبي تخبرنا هل ان التفاعل باعث للحرارة او ماص للحرارة فاذا رمز لانثالبي التفاعل بالرمز ΔH_r فيكون الاتي :

$\Delta H_r < 0$ اي قيمتها سالبة فالتفاعل باعث للحرارة Exthoermic reaction

$\Delta H_r > 0$ اي قيمتها موجبة فالتفاعل ماص للحرارة Endothermic reaction

وعلى ضوء العلاقة $\Delta H_r = \Delta H_P - \Delta H_R$ فاذا كانت قيمة انثالبي التفاعل ذات اشارة سالبة فهذا يعني ان انثالبي المواد المتفاعلة اكبر من قيمة انثالبي المواد الناتجة اما اذا كانت ذات اشارة موجبة فتعني ان قيمة انثالبي المواد الناتجة اكبر من قيمة انثالبي المواد المتفاعلة .

6-1: دالة الحالة

هي الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام قبل التغير والحالة النهائية للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغيير. امثلة : الانثالبي ، الانتروبي ، الطاقة الحرة ، درجة الحرارة ،الضغط ، الحجم , الطاقة الكثافة

دالة المسار :

هي خاصية او كمية تعتمد على الخطوات التي تم من خلالها التغير اضافة الى اعتمادها على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام مثل الحرارة و الشغل .

فائدة

كل خاصية او كمية تتحدد قيمتها كاملة من وضع النظام في وقت معين ولا تعتمد على التاريخ السابق لهذا النظام تعتبر دالة حالة

علل/ تعتبر الانثالبي والانتروبي دالة حالة .

الجواب/ لانها كمية تعتمد على الحالة الابتدائية قبل التغير والحالة النهائية بعد التغير ولا تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير .

علل / لا تعتبر الحرارة والشغل دالة حالة .

الجواب / لانها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير اضافة الى اعتمادها على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام .

1-7: الخواص العامة للمواد

تقسم الى :

اولا : الخواص الشاملة :

وتشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة .

ثانيا / الخواص المركزة:

وتشمل جميع الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية الخ.

سؤال : وضح لماذا تعتبر الانثالبي من الخواص الشاملة ؟

ج: لانها تعتمد على كمية المادة فالتغير في انثالبي تفاعل 2 mole مثلا يساوي ضعف التغير في انثالبي تفاعل 1 mole من المادة نفسها .

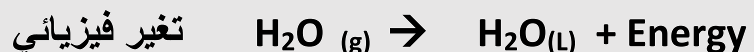
1-8: الكيمياء الحرارية Thermochemistry

علم الذي يهتم بدراسة الحرارة الممتصة والمنبعثة (تهتم بحساب الانثالبي) نتيجة التغيرات الكيميائية والفيزيائية .

التفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام (التفاعل) الى المحيط

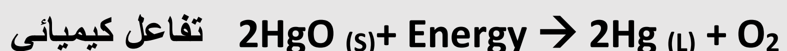


تفاعل كيميائي $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Energy$

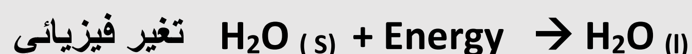


تغير فيزيائي $H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(L)} + Energy$

اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة من المحيط

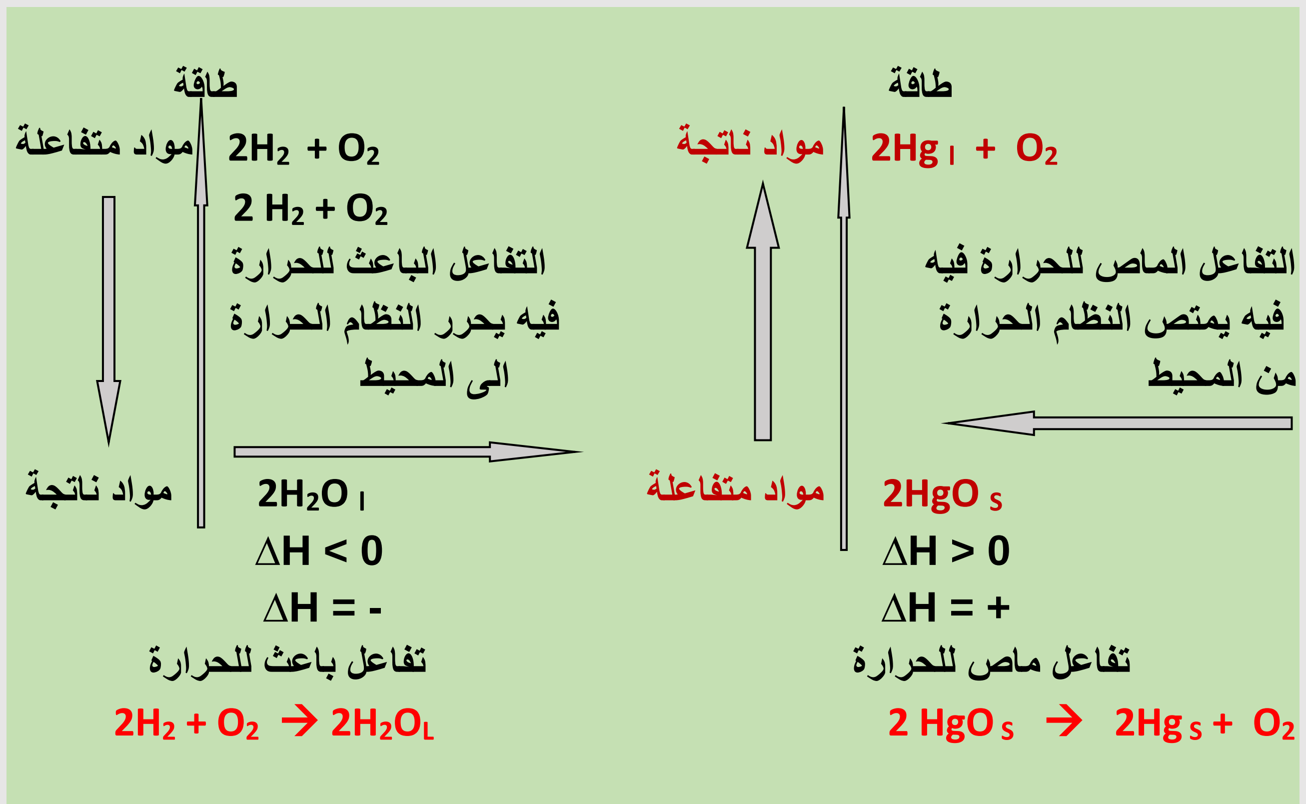


تفاعل كيميائي $2HgO_{(S)} + Energy \rightarrow 2Hg_{(L)} + O_2$



تغير فيزيائي $H_2O_{(S)} + Energy \rightarrow H_2O_{(l)}$

ملاحظة: عندما تكتب الطاقة ضمن المتفاعلات في المعادلة فالتفاعل ماص للحرارة واذا كتبت مع النواتج فالتفاعل باعثا للحرارة .



1-9: قياس انثالبي التفاعل

المسعر الحراري :

عبارة عن جهاز معزول حراريا يستخدم لقياس حرارة التفاعل (انثالبي التفاعل) الممتصة او المنبعثة في التفاعل الكيميائي عند ثبوت الضغط . انظر الشكل1-2 في الكتاب.

تركيب المسعر :

يتكون المسعر من وعاء التفاعل مغمور في كمية ثابتة من الماء موجودة في وعاء معزول عزلا جيدا

فاذا كان التفاعل باعثا للحرارة فان الحرارة تمتص من قبل الماء والمسعر فترتفع درجة حرارة الماء والمسعر ويمكن قياس كميتها من الزيادة في درجة الحرارة اذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة .

س/ ما نوع الدراسة التي يقدمها لنا المسعر الحراري؟

الجواب / يستخدم لقياس كميات الحرارة المرافقة للتفاعلات الكيميائية سواء المنبعثة او الممتصة .

س / ما هي انواع التفاعلات التي يستخدم فيها المسعر الحراري ؟
الجواب / يستخدم غالبا لقياس حرارة احتراق المواد العضوية الصلبة او السائلة والتفاعلات الغازية عند حجم معين .

علل / يمكن اعتبار حرارة التفاعل المقاسة في المسعر هي الانثالبي .
الجواب / لان الحرارة المقاسة في المسعر تكون بثبوت الضغط. ولان الانثالبي مرتبطة بدراسة كميات الحرارة تحت ضغط ثابت عليه يمكن اعتبار حرارة التفاعل المقاسة في المسعر هي الانثالبي .

انتبه
ان الاساس الذي تم فيه قياس كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة نتيجة التفاعلات الكيميائية عند استخدام المسعر الحراري هي العلاقة
$q_{(j)} = S_{(J/g.C)} \times m_{(g)} \times \Delta T$. فاذا كان التفاعل باعثا للحرارة فان الحرارة المتحررة ترفع درجة حرارة الماء والمسعر (المسعر ومحتوياته قد امتص نفس كمية الحرارة المنبعثة من التفاعل) . اما اذا كان التفاعل ماصا للحرارة فان الحرارة الممتصة تخفض درجة حرارة الماء والمسعر (المسعر ومحتوياته قد فقد او بعث نفس كمية الحرارة المتصة من قبل التفاعل)

خطوات حل مسائل المسعر الحراري

اولا : جد مقدار ΔT
ثانيا : طبق العلاقة $q_{(J)} = S_{(J/g.C)} \times m_{(g)} \times \Delta T$
ثالثا : لايجاد كمية حرارة مول واحد قسّم الحرارة على عدد المولات او استخدم النسبة والتناسب
رابعا : حول الى الكيلو جول اذا طلب منك ذلك .

تمرين 1 - 2 / اذا تم حرق 3 g من مركب الهيدرازين N_2H_4 (كتلته المولية 32 g/mol) في مسعر مفتوح يحتوي على 1000 g من الماء (الحرارة النوعية للماء = $4.2\ J/g.C^{\circ}$) فان درجة الحرارة ترتفع من $24.6C^{\circ}$ الى $28.2\ C^{\circ}$ احسب الحرارة المنبعثة نتيجة الاحتراق والانثالبي لاحتراق مول واحد من الهيدرازين بوحدة الكيلو جول وعلى اعتبار ان السعة الحرارية للمسعر مهملة .

حل تمرين 2-1

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta T = 28.2 - 24.6 = 3.6\ C^{\circ}$$

$$q_{(j)} = \varsigma_{(J/g.C)} \times m_{(g)} \times \Delta T$$

$$q = 4.2 \times 1000 \times 3.6$$

ولان الحرارة منبعثة نتيجة الاحتراق . اذن $q = -15120\ J$

$$n = \frac{m_g}{M_{g/mol}} = \frac{3\ g}{32\ g/mol} = 0.094 mole$$

$$\Delta H = q_p = \frac{-15120\ J}{0.094\ mole} = -162580\ J/mol$$

او عن طريق النسبة والتناسب

q	n
-15120	0.094
q	1

$$\Delta H = -162580\ (J/mol) \times \frac{1\ (KJ)}{1000\ J} = -162.58\ KJ/mol$$



مثال 1- 2: باستخدام المسعر الحراري وضعت 3 g من الكلوكوز(M = 180 g / mol) في وعاء العينة ثم ملئ وعاء التفاعل بغاز الاوكسجين وضع هذا الوعاء داخل الوعاء المعزول الذي ملئ بكمية 1200 g من الماء (الحرارةالنوعية للماء (4.2 J / g c°) وكانت درجة الحرارة الابتدائية تساوي 21 C° احرق بعد ذلك المزيج وعند قياس درجة الحرارة وجد ان التفاعل رفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته الى 25.5 C° احسب كمية الحرارة المتحررة بوحدة kJ نتيجة احتراق مول واحد من الكلوكوز على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة

الحل

$$\Delta T = T_f - T_I$$

$$\Delta T = 25.5\ C - 21\ C = 4.5\ C^o$$

$$q_J = \varsigma_{J/g.c} \times m_g \times \Delta T\ C^o$$

$$q = 4.2\ J / g . c^o \times 1200 g \times 4.5\ C^o$$

$$q = -22680\ J$$ كمية الحرارة المتحررة

$$n = \frac{m_g}{M_{g/mol}} = \frac{3}{180} = 0.017 mol$$

$$q = \frac{-22680\ J}{0.017\ mol} = -1334118\ J / mol$$

$$\Delta H = q = -1334118\ J / mol$$

$$\Delta H = -1334118\ J / mol \times \frac{1\ kJ}{1000\ J}$$

$$\Delta H = -1334.118\ kJ / mol$$

اثراء : تم حرق 1 g من الالمنيوم(27 g/ mol) مع زيادة من غاز الاوكسجين في مسعر حراري فاذا كانت كمية الماء في المسعر 500g وارتفعت حرارته من 20.8 C° الى 22.02 C° احسب الحرارة المنبعثة من احتراق مولا واحدا من الالمنيوم ، اهمل السعة الحرارية للمسعر(الحرارة النوعية للماء = 4.2 J/ g . C°)

الحل

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta T = 22.02 - 20.80 = 1.22\ C^\circ$$

$$q_{(j)} = \varsigma_{(J/g.C)} \times m_{(g)} \times \Delta T$$

$$q = 4.2 \times 500 \times 1.22$$

ولان الحرارة منبعثة نتيجة الاحتراق . وتم قياسها في مسعر مفتوح تحت ضغط ثابت اذن

$$\Delta H = q_{(J)} = -2562\ J$$

$$n = \frac{m_g}{M_{g/mol}} = \frac{1}{27} = 0.037\ mole$$

$$\Delta H = q_p = \frac{-2562\ J}{0.037\ mol} = -69243\ J/mol$$

$$\Delta H = -69243\ (J/mol) \times \frac{1\ (KJ)}{1000\ J}$$

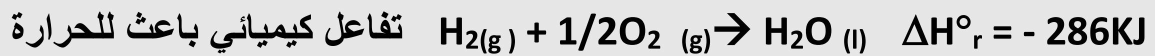
$$\Delta H = -69.243\ KJ/mol$$



10-1: المعادلة الكيميائية الحرارية

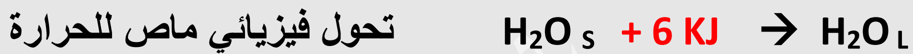
هي معادلة كيميائية موزونة تعبّر عن التفاعلات الكيميائية او التغيرات الفيزيائية و تختلف كتابتها عن كتابة المعادلات الاخرى فهي لابد ان تبيّن :

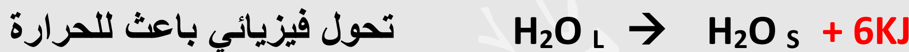
1- اشارة انثالبي التفاعل. فاذا كانت موجبة فالتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي ماصاً للحرارة اما اذا كانت الإشارة سالبة فالتفاعل او التغير باعثاً للحرارة . كما يمكن تضمين الحرارة الممتصة بوضعها ضمن المواد المتفاعلة (الطرف الايسر) في المعادة الحرارية وتضمين الحرارة المنبعثة بوضعها ضمن المواد الناتجة (الطرف الأيمن) في المعادلة الحررية . مثال ذلك


$H_{2(g)} + 1/2O_{2\ (g)} \rightarrow H_2O_{\ (l)} \quad \Delta H°_r = -286KJ$ تفاعل كيميائي باعث للحرارة


$2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_2 + O_2 \quad \Delta H°_r = +572KJ$ تفاعل ماص للحرارة


$C_{\ (graphite)} + O_{2\ (g)} \rightarrow CO_{2\ (g)} \quad + 394\ KJ$ تفاعل باعث للحرارة


$H_2O_{\ S} + 6\ KJ \rightarrow H_2O_{\ L}$ تحول فيزيائي ماص للحرارة


$H_2O_{\ L} \rightarrow H_2O_{\ S} + 6KJ$ تحول فيزيائي باعث للحرارة

2- الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل باستخدام الحروف التالية

(s) للصلب، (ℓ) للسائل، (g) للغاز ، (aq) للمحلول المائي، لان قيمة ΔH تعتمد على الحالة الفيزيائية لها

مثال :


$C_5H_{12\ (\ell)} + 8\ O_{2\ (g)} \rightarrow 5CO_{2\ \ (g)} + 6H_2O_{\ (l)} \quad \Delta H°_r = -3523\ KJ/mol$

3- عند عكس المعادلة الحرارية يجب تغيير إشارة ΔH مع بقاء قيمتها ثابتة. حسب قانون لابلاس الذي ينص على :

إن كمية الحرارة الممتصة لتفكك مركب إلى عناصره الأولية تكون مساوية لكمية الحرارة المنبعثة عند تكوينه من تلك العناصر تحت نفس الظروف .


$1/2\ H2 + 1/2\ Cl2 \rightarrow HCl \qquad °\Delta\ Hr = -92{,}3kj$


$HCl \rightarrow 1/2\ H2 + 1/2\ Cl2 \qquad °\Delta\ Hr = +92{,}3kj$

4- عند ضرب أو قسمة معاملات المواد برقم فإن قيمة ΔH تضرب أو تقسم بنفس الرقم .

علل/ يستوجب ذكر الحالة الفيزيائية للمادة الداخلة في التفاعل والناتجة منه عند كتابة المعادلة الحرارية.

ج / لان كمية الحرارة المتحررة او الممتصة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل . فمثلا انثالبي تكوين سائل الماء تساوي 286 KJ/ mol - بينما انثالبي تكوين بخار الماء تساوي – 242 kj/mol

علل/ عند ضرب او قسمة طرفي المعادلة الحرارية بمعامل معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالبي .

ج / لان الانثالبي دالة حالة وخاصية شاملة تعتمد على كمية المادة الموجودة في التفاعل .

1-11: انثالبي التفاعل القياسي ΔH_r°

هي الحرارة المنبعثة او الممتصة عند اكتمال تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي مقاسة عند ظروف قياسية والتي هي $25\ C^\circ$ وضغط 1 atm.

ملاحظة :

- **الظروف القياسية في الكيمياء الحرارية هي $25\ C^\circ$ وضغط 1 atm. وتختلف عن الظروف القياسية STP التي تستخدم في الغازات والتي هي $0^\circ\ C$ (273 K) وضغط 1atm**
- **لا يجوز ان نرمز للظروف القياسية في الكيمياء الحرارية بالرمز (STP)**

س / اكتب المعادلة الحرارية للتفاعل الحراري الاتي :

ان مولا واحدا من البنتان السائل C_5H_{12} تم حرقه مع 8 مول من غازالاوكسجين لينتج 5 مول من ثنائي اوكسيد الكربون الغاز و6 مول من الماء السائل وعملية الحرق بعثت حرارة مقدارها 3523 KJ عند ظروف قياسية هي $25\ C^\circ$ وضغط 1 atm .

الجواب



$$C_5H_{12\,(\ell)} + 8\,O_{2\,(g)} \rightarrow 5CO_{2\,(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_r = -\,3523\ KJ/mol$$

1-12: انواع الانثالبيات

اولا : انثالبي التكوين القياسي ΔH°_f .

هي الحرارة المنبعثة او الممتصة واللازمة لتكوين مول واحد من مركب من عناصره الاساسية المتواجدة باثبت صورها في الظروف القياسية $25\ C^\circ$ وضغط 1 atm ووحداتها KJ/ mol ويرمز لها ΔH°_f

ملاحظات :

1. الكبريت المعيني اثبت من الكبريت الموشوري
2. الكرافيت اثبت من الماس
3. الفسفور الابيض اثبت من الفسفور الاحمر واليود الصلب اثبت من بخار اليود
4. ΔH°_f للعناصر الحرة وباثبت صورها = صفر مثل H_2 , Fe , Hg , $C_{(graphite)}$ الخ

5- المعادلة الحرارية التي تحقق شروط الانثالبي القياسي للتكوين ΔH°_f تمثل تكوين مول واحد من المادة ومن عناصرها الاساسية باثبت صورها عند ظروف قياسية 25 C وضغط 1 atm

6- حرارة تفكك مركب تساوي حرارة تكوينه ولكن بعكس الاشارة(حسب قانون لابلاس)

علل / يلاحظ دائما ظهور كسور في المعادلة الكيميائية .

ج / بسبب كتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه لذا نلجأ الى تغيير مولات المواد المتفاعلة .

ملاحظة

1 - لكتابة معادلة تكوين مول واحد من اي مركب اكتب المركب المعني يمين سهم المعادلة واكتب عناصره الاساسية باثبت صورها يسار السهم بحيث تفصل بينهم بالاشارة (+) ثم وازن عناصره الاولية فقط

مثال للتوضيح : كتابة معادلة تكوين مول واحد من حامض الكبريتيك من عناصره الاساسية



$$H_2 + 2O_2 + S_{rhombic} \rightarrow H_2SO_4$$

2 – عندما يطلب انثالبي التكوين القياسي فانه يعني حرارة التكوين التي تصاحب تكوين مول واحد من المادة

س / وضّح السبب ان انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل التالي يساوي انثالبي التكوين القياسي ؟



$$C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H^\circ_r = -394\ KJ.$$

الجواب / لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الاساسية وباثبت صورها

س / وضّح السبب ان انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل التالي لا يساوي انثالبي التكوين القياسي



$$4\,Fe_{(s)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta H^\circ_r = -1625KJ$$

الجواب / لان الناتج هو 2mole من Fe_2O_3

العلاقة بين انثالبى التفاعل القياسى وانثالبى التكوين القياسى للمركب

$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f \times$ عدد المولات المتكونة من المركب

انتبه : هذه العلاقة تستخدم فقط في معادلة تكوين مركب من عناصره الاولية باثبت صورها

مثال 3-1 / اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسي للبنزين السائل C_6H_6 = - 49 KJ/mol
من عناصره الاساسية اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون $\Delta H°_r = \Delta H°_f$

الحل

الشرط هو لابد ان يتكون مول واحد من البنزين من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية 25 C وضغط 1 atm وحيث ان $\Delta H°_r = \Delta H°_{f\ (C6H6)} = -49\ KJ/mol$


$$6\,C_{(graphite)} + 3H_{2\,(g)} \rightarrow C_6H_{6\,(L)} \qquad \Delta H°_r = -49\ KJ/mol$$

تمرين 1 – 4
احسب انثالبي التفاعل القياسية $\Delta H°_r$ للتفاعل التالي اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسي لفلوريد الهيدروجين HF تساوي - 271 kJ /mol
$$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$$

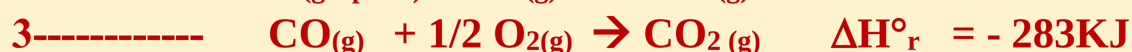
الحل

$$\Delta H°_r = \Delta H°_f \times n\ mol$$
$$\Delta H°_r = -271\ kJ/mol \times 2\ mol$$
$$\Delta H°_r = -542\ kJ$$

مثال 1 – 4
وضّح أي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالبي التفاعل القياسية لها قيمة اثالبيي التكوين القياسية للمركبات المتكونة ؟


1----------- $4\,Fe_{(s)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \qquad \Delta H°_r = -1625KJ$


2----------- $C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H°_r = -394\ KJ$


3------------ $CO_{(g)} + 1/2\,O_{2(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H°_r = -283KJ$

الجواب


1 ----- $4\,Fe_{(s)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \qquad \Delta H°_r = -1625KJ$

$\Delta H°_r$ لا تساوي $\Delta H°_f$ للمركب Fe_2O_3 لان الناتج هو 2 mole


2 ---- $C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H°_r = -394\ KJ$

$\Delta H°_r$ تساوي $\Delta H°_f$ للمركب CO_2 لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الاساسية وبأثبت صورها .


3 ------ $CO_{(g)} + 1/2\,O_{2(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H°_r = -283kJ$

$\Delta H°_r$ لا تساوي $\Delta H°_f$ للمركب CO_2 لان المواد المتفاعلة ليست عناصر بأثبت صورها لان CO مركب

تمرين 1 – 5
احسب انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل $4\,Al_{(s)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)}$
اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسي لاوكسيد الالمنيوم تساوي - 1670 KJ / mol

الحل

$$\Delta H°_r = \Delta H°_f \times n\ mol$$
$$\Delta H°_r = -1670\ kJ/mol \times 2\ mol$$
$$\Delta H°_r = -3340\ kJ$$

مسائل اثرائية

سؤال / وضّح السبب في ان انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل التالي يساوي انثالبي التكوين القياسي .



$$C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H^\circ_r = -394\ KJ$$

الجواب / لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الاساسية وباثبت صورها

سؤال / اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسي لـ HBr من عناصره الاساسية = $-36.5\ KJ / mol$ اكتب المعادلة الحرارية بحيث تكون $\Delta H^\circ_r = -73\ KJ$

الحل

$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f \times$ عدد المولات المتكونة

عدد المولات المتكونة $= \dfrac{-73KJ}{-36.5\ KJ / mol} = 2\ mol$



$$H_{2(g)} + Br_{2(L)} \rightarrow 2HBr_{(g)} \quad \Delta H^\circ_r = -73\ KJ$$

سؤال / وضّح السبب في ان انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل التالي لا يساوي انثالبي التكوين القياسي

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta H^\circ_r = -1625KJ$$

الجواب / لان الناتج هو 2mole من Fe_2O_3

سؤال / وضح السبب ان انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل التالي لا يساوي انثالبي التكوين القياس .



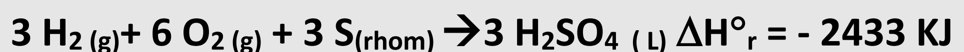
$$CO_{(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \quad \Delta H^\circ_r = -283KJ$$

الجواب / لان المادة المتفاعلة (CO) مركب وليست عنصرا باثبت صورته.

سؤال / اذا علمت ان انثالبية التكوين القياسية لحامض الكبريتيك تساوي $-811\ KJ / mol$ اكتب المعادلة الحرارية للتفاعل بحيث تكون $\Delta H^\circ_r = -2433\ KJ$

$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_f \times$ عدد المولات المتكونة

عدد المولات المتكونة $= \dfrac{-2433\ KJ}{-811\ KJ / mol} =$ 3 مول



$$3\ H_{2\,(g)} + 6\ O_{2\,(g)} + 3\ S_{(rhom)} \rightarrow 3\ H_2SO_{4\ (L)} \quad \Delta H^\circ_r = -2433\ KJ$$

سؤال / احسب $\Delta H°_r$ للتفاعل	سؤال / احسب $\Delta H°_r$ للتفاعل
$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$ $\Delta H°_r = ?$ علما ان $\Delta H°_{f\,Fe2O3(s)} = -233 KJ/mol$ الحل $\Delta H°_r = \Delta H°_f \times$ n عدد المتكونة $\Delta H°_r = 2mol \times -233 KJ/mol$ $\Delta H°_r = 466\ kj$	$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Al_2O_{3(s)}$ اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسي لاوكسيد الالمنيوم تساوي $-1670 KJ/mol$ الحل $\Delta H°_r = \Delta H°_f \times n_{mol}$ $\Delta H°_r = -1670 kJ/mol \times 2$ $\Delta H°_r = -3340\ kj$

ثانيا / انثالبي الاحتراق القياسي $\Delta H°_c$

هي التغير في الحرارة الذي يصاحب احتراق مول واحد من اي مادة حرقا تاما مع الاوكسجين عند الظروف القياسية عند درجة $25\ C°$ وضغط 1 atm . ووحدتها هي kj / mol

ملاحظات

1 - الشرط الاساسي لانثالبي التفاعل القياسي هو ان تساوي انثالبية الاحتراق القياسي هي حرق مول واحد من المادة مع كمية وافية من الاوكسجين

العلاقة بين انثالبي التفاعل القياسي وانثالبي الاحتراق القياسي

$\Delta H°_r = \Delta H°_c \times$ عدد المولات المحترقة من المادة

2- جميع تفاعلات الاحتراق هي تفاعلات باعثة للحرارة

3 - نواتج حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين اكاسيدها .

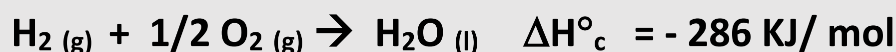
4 - حرق المواد العضوية الشائعة ينتج عنها غاز ثنائي اوكسيد الكربون والماء السائل باعثا حرارة نتيجة هذا الاحتراق

5 - لموازنة معادلة احتراق المركبات العضوية نبدأ بموازنة الكربون ثم الهيدروجين فالأوكسجين

امثلة



$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H°_c = -364\ KJ/mol$



$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H°_c = -286\ KJ/mol$



$C_8H_{18(l)} + 25/2\ O_{2(g)} \rightarrow 8CO_{2(g)} + 9H_2O_{(l)}$ $\Delta H°_c = -5471\ KJ/mol$

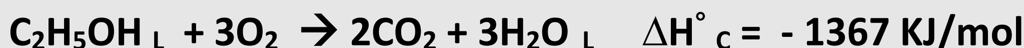
مثال 1- 5

اكتب المعادلة الحرارية لحرق الكحول الاثيلي السائل اذا علمت ان $\Delta H_C = -1367$ KJ/mol

الحل

يحرق مول واحد من C_2H_5OH مع كمية وافية من الاوكسجين ليبعث حرارة مقدارها

- 1367 KJ/mol



$$C_2H_5OH_{\,L} + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{\,L} \quad \Delta H^\circ_c = -1367 \text{ KJ/mol}$$

تمرين 1 – 6

اكتب معاددلة احتراق غاز البروبان اذا علمت ان $\Delta H^\circ_{c\ C_3H_8} = -2219$ KJ /mol

الحل



$$C_3H_{8\,g} + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O_{\,L} \quad \Delta H^\circ_{c\ C_3H_8} = -2219 \text{ KJ /mol}$$

اثراء / احسب $\Delta H^\circ_{c\,(C_2H_5OH)}$ من المعادلة الحرارية التالية

$3\,C_2H_5OH_{(l)} + 9O_{2\,(g)} \rightarrow 6CO_{2\,(g)} + 9H_2O \quad \Delta H^\circ_r = -4101$ KJ اذا علمت ان

حرارة احتراق الايثانول تساوي 1367 KJ / mol - اكتب المعادلة الحرارية لاحتراقه بحيث تكون $\Delta H^\circ_r = -2734$ KJ

الحل

$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{c\,(C_2H_5OH)} \times$ n عدد المحترقة من المادة حرقا تاما بالاوكسجين

$$3 \text{ mole} \times \Delta H^\circ_{c\,(C_2H_5OH)} = -4101 \text{ KJ}$$

$$\Delta H^\circ_{c\,(C_2H_5OH)} = -1367 \text{ KJ / mol}$$

$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_c \times$ n عدد المولات المحترقة من المادة حرقا تاما بالاوكسجين

$$n \times -1367 \text{ KJ / mol} = -2734 \text{ KJ}$$

$$n = 2 \text{ mole}$$



$$2\,C_2H_5OH_{(l)} + 6O_{2\,(g)} \rightarrow 4CO_{2\,(g)} + 6\,H_2O \quad \Delta H^\circ_r = -2734 \text{ KJ}$$

انثالبى التغيرات الفيزيائية

للمادة ثلاث حالات هي الحالة السائلة والحالة الغازية والحالة الصلبة ويمكن لهذه الحالات ان تتغير من طور الى اخر.

التبخر vaporization : هو عملية تحول المادة من الحالة السائلة الى الحالة الغازية .

التكاثف condensation : هو عملية تحول المادة من الحالة الغازية الى الحالة السائلة

الانصهار fusion : هي عملية تحول المادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة .

الانجماد Crystallization : هي عملية تحول المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة.

انثالبى التبخر $\Delta H_{(vap)}$:

هي الحرارة الممتصة واللازمة لتحويل مول واحد من المادة النقية من حالتها السائلة الى الحالة الغازية .



$$H_2O_{\,L} \rightarrow H_2O_{\,g} \quad \Delta H_{(vap)} = +44 \text{ KJ/mol}$$

انثالبي التكاثف $\Delta H_{(Cond)}$:

هي الحرارة المنبعثة عند تحويل مول واحد من المادة النقية من حالتها الغازية الى الحالة السائلة .



$$H_2O_{g} \rightarrow H_2O_{L} \quad \Delta H_{(Cond)} = -44\ KJ/mol$$

العلاقة بين انثالبي التكاثف وانثالبي التبخر هي $\Delta H_{(vap)} = - \Delta H_{(Cond)}$

انثالبي الانصهار $\Delta H_{(fus)}$

هي الحرارة الممتصة واللازمة لتحويل مول واحد من المادة النقية من حالتها الصلبة الى الحالة السائلة .



$$H_2O_{s} \rightarrow H_2O_{L} \quad \Delta H_{(fus)} = +6\ KJ/mol$$

انثالبي الانجماد (التبلور) $\Delta H_{crest)}$:

هي الحرارة المنبعثة واللازمة لتحويل مول واحد من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة



$$H_2O_{L} \rightarrow H_2O_{s} \quad \Delta H_{(crest)} = -6\ KJ/mol$$

العلاقة بين انثالبي الانصهار وانثالبي التبلور هي $\Delta H_{(fus)} = - \Delta H_{(cryst)}$

ملاحظات :

1 – ان انثالبي التبخر والانصهار جميعها تكون ذات قيم موجبة اي انها حرارة ممتصة . بينما انثالبي الانجماد والتكاثف ذات قيم سالبة اي انها حرارة منبعثة .

2 – حين يشير الى انثالبي التبخر vap نكتب معادلة تبخر المادة من حالتها السائلة الى حالتها الغازية

3 - حين يشير الى انثالبي التكاثف Cond نكتب معادلة تكاثف المادة من حالتها الغازية الى حالتها السائلة

4 - حين يشير الى انثالبي التبلور او الانجماد crest نكتب معادلة انجماد المادة من حالتها السائلة الى حالتها الصلبة

5 - حين يشير الى انثالبي الانصهار fus نكتب معادلة انصهار المادة من حالتها الصلبة الى حالتها السائلة



مثال 6-1

اذا علمت ان انثالبي التبخر للامونيا = 23KJ / mol احسب انثالبي التكاثف .

الحل



$NH_{3\,(l)} \rightarrow NH_{3\,(g)}$

$\Delta H_{(vap)} = 23KJ/mol$

بقلب المعادلة نحصل على انثالبي التكاثف



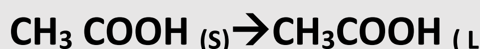
$NH_{3\,(g)} \rightarrow NH_{3\,(l)}$

$\Delta H_{(cond)} = -\ 23KJ/mol$

تمرين 1- 6

اذا علمت ان انثالبي الانصهار لحامض الخليك الثلجي تساوي 5.11 KJ / mol احسب انثالبي الانجماد للحامض .

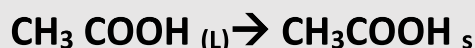
الحل



$CH_3\ COOH_{\ (S)} \rightarrow CH_3COOH_{\ (L}$

$\Delta H = 5.11\ _{KJ/mol}$

بقلب المعادلة نحصل على انثالبي الانجماد



$CH_3\ COOH_{\ (L)} \rightarrow CH_3COOH_{\ s}$

$\Delta H_{(\ crest} = -\ 5.11\ _{kj/mol}$

اذن

$\Delta H_{\ crest} = -\ 5.11\ KJ/mol$

1-13: طرائق حساب انثالبي التفاعل القياسي

اولا : طريقة استخدام قانون هيس

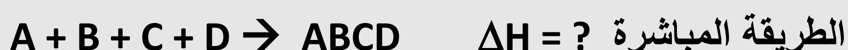
قانون هيس :

عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في سلسلة من الخطوات .

وفائدته تكمن في امكانية قياس انثالبي التفاعلات التي لا يمكن قياسها بصورة مباشرة لكون حدوثها غير ممكن لبطئها او لتكوين نواتج جانبية .

شرح قانون هيس

لكي نفهم قانون هيس ناخذ المثال التالي : نعتبر ان هناك مركب ABCD يتكون من عناصره الاساسية بطريقتين :



الطريقة المباشرة $\Delta H = ?$ $A + B + C + D \rightarrow ABCD$

الطريقة غير المباشرة



$A + B \rightarrow AB \quad \Delta H_1$



$AB + C \rightarrow ABC \quad \Delta H_2$



$ABC + D \rightarrow ABCD \quad \Delta H_3$



$A + B + C + D = ABCD \quad (\Delta H_1 , \Delta H_2 , \Delta H_3)$

وطبقا لقانون هيس يجب ان يكون $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

علل: هناك العديد من المركبات الكيميائية لايمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها ..
الجواب: لان التفاعل قد يسير ببطئ شديد او تكوّن مركبات جانبية غير مرغوب بها

س: لماذا يتم اللجوء الى قياس انثالبي التفاعل بطريقة غير مباشرة ؟
الجواب/ لان هناك الكثير من المركبات لايمكن تصنيعها بشكل مباشر .

علل / لا يمكن قياس الحرارة المنبعثة مباشرة عند احتراق الكرافيت مع الاوكسجين لتكوين غاز احادي اوكسيد الكربون ؟
ج / لان الناتج سيكون خليط من غازي ثنائي اوكسيد الكربون واحادي اوكسيد الكربون ومن المستحيل منع تكون غاز ثنائي اوكسيد الكربون .

ملاحظة : ان الحقيقة التي يعتمد عليها قانون هيس هو ان انثالبي التفاعل دالة حالة تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية اي تعتمد على النواتج والمتفاعلات

الخطوات الواجب مراعاتها عند حل المسائل على ضوء قانون هيس :

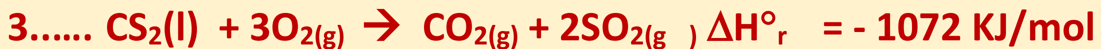
1 - نكتب المعادلة الحرارية المطلوب قياس انثالبي التكوين او انثالبي الاحتراق او انثالبي التحول .

2 - نجمع المعادلات الحرارية المعطاة في السؤال بحيث يقودنا هذا الجمع الى المعادلة الحرارية المطلوب قياس الانثالبي. فقد يستوجب عكس كتابة المعادلة الحرارية او ضربها بعدد معين او تقسيمها على عدد معين بحيث يتفق مع معطيات المعادلة الحرارية المطلوب قياس انثالبيها .

مثال 1- 7 : احسب انثالبي التكوين للمركب CS_2 من عناصره الاساسية وحسب المعادلات التالية :


1.......... $C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$) $\Delta H^\circ_r = -394\ KJ/mol$

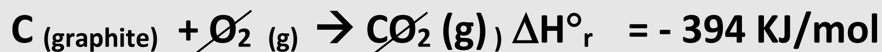

2............ $S_{(rombic)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$) $\Delta H^\circ_r = -296\ KJ/mol$


3...... $CS_{2}(l) + 3O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2SO_{2(g}$) $\Delta H^\circ_r = -1072\ KJ/mol$

الحل

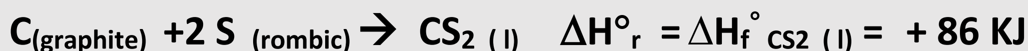
المعادلة الحرارية المطلوب قياس ΔH°_f (CS_2 هي $C_{(graphite)} + 2\,S_{(rombic)} \rightarrow CS_{2\,(l)}$

نجمع المعادلة رقم 1 مع معادلة رقم 2 بعد ضربها في 2 مع معكوس المعادلة رقم 3 وعلى النحو التالي

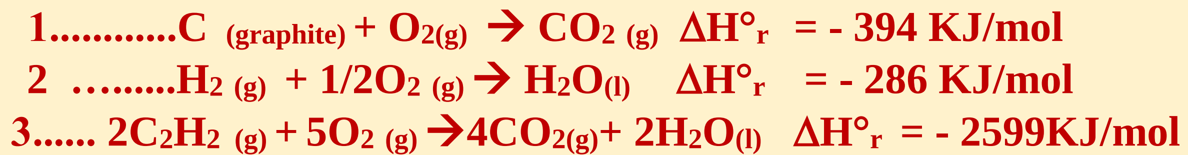

$C_{(graphite)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$) $\Delta H^\circ_r = -394\ KJ/mol$


$2\,S_{(rombic)} + 2\,O_{2(g)} \rightarrow 2\,SO_{2(g)}$) $\Delta H^\circ_r = -592\ KJ/mol$


$CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \rightarrow CS_{2(l)} + 3O_{2(g}\Delta H^\circ_r = +1072\ KJ/\ mol$


$C_{(graphite)} + 2\,S_{(rombic)} \rightarrow CS_{2\,(l)} \quad \Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{f\ CS2\ (l)} = +86\ KJ$

تمرين 1 - 8 / احسب حرارة التكوين القياسية للاستلين C_2H_2 من عناصره الاساسية اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :



1...........$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \quad \Delta H°_r = -394$ KJ/mol

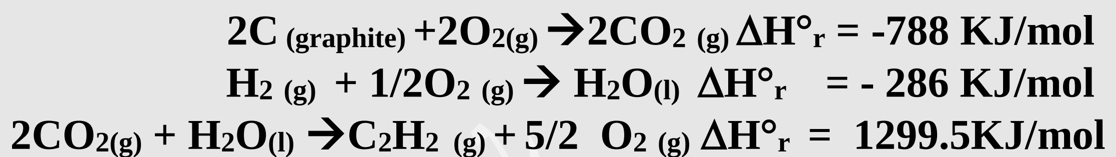
2 ....$H_{2\,(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H°_r = -286$ KJ/mol

3...... $2C_2H_{2\,(g)} + 5O_{2\,(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H°_r = -2599$KJ/mol

الحل

المعادلة المطلوب قياس $\Delta H°_f = ? \quad H_2 + 2C_{graphite} \rightarrow C_2H_2$

من جمع معادلة رقم واحد بعد ضربها ×2 مع معادلة رقم 2 مع معكوس معادلة 3 بعد قسمتها على 2



$2C_{(graphite)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2\,(g)} \quad \Delta H°_r = -788$ KJ/mol

$H_{2\,(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H°_r = -286$ KJ/mol

$2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_2H_{2\,(g)} + 5/2\ O_{2\,(g)} \quad \Delta H°_r = 1299.5$KJ/mol



$H_2 + 2C_{graphite} \rightarrow C_2H_2 \quad \Delta H°_f = \Delta H°_r = +225.5$ KJ /mol

ثانيا / طريقة استخدام انثالبى التكوين القياسية ($\Delta H°_f$)

يمكن ايجاد $\Delta H°_r$ باستخدام قيم $\Delta H°_f$ للمركبات حسب العلاقة الاتية :

$\Delta H°_r = \Sigma\, n\, \Delta H°_f$ (Products) – $\Sigma\, n\, \Delta H°_f$ (Reactant)

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة والناتجة اما Σ فتعني مجموع

ملاحظة : $\Delta H°_f$ للعنصر الحر وبأثبت صورته = صفر

خطوات حل المسائل باستخدام انثالبيات التكوين

1- اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة .

2- ضع أسفل كل مادة في المعادلة قيمة ΔH_f لها معلومة أم مجهولة مضروبة في عدد مولاتها التي تظهرها في المعادلة المتوازنة (علما أن ΔH_f للعناصر الحرة مثل N_2, H_2, C, S = صفر)

3 – طبق القانون $\Delta H°_r = \Sigma\, n\, \Delta H°_f$ (Products) – $\Sigma\, n\, \Delta H°_f$ (Reactant)

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة والناتجة اما Σ فتعني مجموع

مثال 1 – 8

التفاعل الاتي $2Al_{(s)} + Fe_2O_{3\,(S)} \rightarrow Al_2O_{3\,(s)} + 2Fe_{(s)}$ احسب انثالبي التفاعل لهذا التفاعل اذا علمت ان

$\Delta H^\circ_{f\,(Al2O3)} = -1670 KJ/mol$, $\Delta H^\circ_{f\,(Fe2O3)} = -822 KJ/mol$

الحل

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ (Products) - \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ (Reactant)$$

$$\Delta H^\circ_r = [(2\times\Delta H^\circ_{f\,(Fe)}) + (1\times\Delta H^\circ_{f\,(Al2O3)})] - [(2\times\Delta H^\circ_{f\,Al}) + (1\times\Delta H^\circ_{f\,(Fe2O3)})]$$

$$\Delta H^\circ_r = [2\times0(KJ/mol)+(1\times-1670)KJ/mol)] - [0 + 1\times-822)KJ/mol]$$

$$\Delta H^\circ_r = -1670 + 822 \quad = -848\ kJ/mol$$

تمرين 1 - 9 / يحترق البنزين C_6H_6 في الهواء ليعطي CO_2 والماء السائل احسب ΔH°_r لهذا التفاعل اذا علمت ان $\Delta H^\circ_{f\,(C6H6)} = 49 KJ/mol$, $\Delta H^\circ_{f\,(CO2)} = -394 KJ/mol$, $\Delta H^\circ_{f\,(H2O)} = -286 KJ/mol$

الحل



$$C_6H_6 + 15/2\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 3\ H_2O \qquad \Delta H^\circ_r = ?\ KJ$$

$$1x\ 49 \qquad 0 \qquad 6\ x - 394 \qquad 3\ x\ -286$$

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ (Products) - \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ (Reactant)$$

$$\Delta H^\circ_r = [(6\Delta H^\circ_f\ CO_2 + 3\Delta H^\circ_f\ H_2O) - (\Delta H^\circ_f\ C_6H_6 + 15/2\Delta H^\circ_f\ O_2)]$$

$$\Delta H^\circ_r = [(6\ x - 394)\ KJ/mol + (3\ x\ 286)KJ/mol - (1\ x\ 49)KJ/mol + 0\ KJ/mol)]$$

$$\Delta H^\circ_r = (-2364) + (-858 - 49) = -3271\ KJ/mol$$

سؤال وزاري

يحترق البنزين C_6H_6 في الهواء ليبعث حرارة مقدارها $-3271\ KJ/mol$ ويعطي غاز ثنائي أوكسيد الكربون وسائل الماء . احسب انثالبي التكوين القياسية ΔH°_f للبنزين اذا علمت ان انثالبي الاحتراق القياسية بوحدات kj/ mol لكل من الكرافيت (C = -394) , وللهيدروجين (H = - 286) / ج / 49 KJ /mol

ملاحظة / يمكن حل السؤال بطريقة هيس اوبطريقة قانون المجموع الجبري لانثالبي التكوين القياسية.

1-14: العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية

العملية التلقائية :

هي عملية فيزيائية او كيميائية (تفاعل كيميائي) يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تاثير من اي عامل خارجي ومن امثلتها سقوط الماء من اعلى الشلالات وذوبان السكر في الماء

العملية غير التلقائية :

هي عملية فيزيائية او كيميائية لا يمكن ان تجري بشكل تلقائي في ظل تلك الظروف مثل صعود الماء الى اعلى الشلالات وتجمع السكر الى شكله الابتدائي.

س/ بيّن العمليات التالية فيما اذا كانت تلقائية اوغير تلقائية ؟

1 - سقوط الماء من اعلى الشلال . 2 – انتقال الحرارة من الجسم البارد الى الجسم الحار

3 – ذوبان قطعة السكر في القهوة 4 - انجماد الماء تحت الصفر المؤي

س/ بيّن اي من التفاعلات الاتية فيما إذا كانت تلقائية ام غير تلقائية ؟

1 – صدأ الحديد بوجود الرطوبة والاوكسجين .

2 – تفاعل غاز الهيدروجين مع هيدروكسيد الصوديوم ليتكون فلز الصوديوم والماء

علل / الانثالبي لا تستطيع تحديد تلقائية التفاعل او التحول من عدمهما .

الجواب / لان هناك تفاعلات او تحولات ماصة للحرارة ومع ذلك تكون تلقائية مثل ذوبان كلوريد الامونيوم في الماء . كما ان هناك تفاعلات او تحولات باعثة للحرارة ولكنها غير تلقائية في الظروف الاعتيادية مثال ذلك . لا يمكن انجماد الماء في الظروف الاعتيادية .

سؤال / ضع كلمة صح او كلمة خطأ امام العبارات التالية مصححا الخطأ ان وجد .

1 – يمكن القول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثا للحرارة . .... خطأ

- **لايمكن القول لان هناك تفاعلات تلقائية ماصة للحرارة**

2 – تفاعلات التعادل بين الحوامض والقواعد تلقائية باعثة للحرارة ... صح

3 – يمكن القول انه من الممكن حدوث تفاعل ماص للحرارة تلقائيا .... صح

اثراء ((إن من بين اهم تطبيقات الثرموداينميك في الكيمياء هو قدرته على الاستدلال فيما اذا امكن لتفاعل كيميائي اوتحول فيزيائي ان يحدث تلقائيا ام لا . وبالرغم من ان انثالبية التفاعل أو التحول تساعدنا في الغالب من معرفة إمكانية حدوث التفاعل أو التغير بشكل تلقائي حيث تميل التغيرات التلقائية ان تكون في اقل مستوى من الانثالبية أي إن ΔH سالبة فمثلا تفاعلات الاحتراق تكون تلقائية باعثة للحرارة وكذلك تفاعلات التعادل بين الحوامض والقواعد تكون تلقائية باعثة للحرارة ولكن لا يعني دائما انه من المؤكد أن يحدث التفاعل أو التغير تلقائيا فهناك من التفاعلات أو التحولات تحدث تلقائيا ويرافقها امتصاص طاقة اي ان ΔH موجبة فذوبان نترات الامونيوم في الماء تلقائية يرافقها امتصاص حرارة اي ان ΔH موجبة وتفكك اوكسيد الزئبق تلقائي يرافقه امتصاص طاقة وعملية انصهار الجليد تلقائية يصاحبها امتصاص حرارة . وهذا الكلام يقودنا الى استنتاج انه لايمكن البت في تلقائية او لا تلقائية التفاعل من معرفة الانثالبية فقط ولكي نستطيع معرفة تلقائية او لا تلقائية التفاعلات لابد من ادخال دالة ثرموداينميكية جديدة وهي الانتربي))

1-15: الانتروبي

الانتروبي :

دالة ثرموديناميكية تصف الى اي مدى تصل درجة لا انتظام النظام اي انها مقياس للعشوائية (لا انتظام النظام) يرمز لها بالرمز S

ملاحظات /

* - وحدات الانتروبي هي J / K . mol

*- تتناسب الانتروبي طرديا مع العشوائية وعكسيا مع الانتظام

* - تحدث الزيادة في انتروبي النظام نتيجة للزيادة في طاقة التشتت .

علل / لا يمكن ان تقاس القيمة المطلقة للانتروبي ..

ج / كونها دالة حالة تعتمد قيمتها على الحالة الابتدائية والحالة النهائية

التغير في الانتروبي ΔS حسب العلاقة $\Delta S = S_f - S_i$

تاخذ قيمة ΔS اشارة موجبة عندما تحدث زيادة في انتروبي النظام (زيادة في العشوائية) اي $\Delta S > 0$

وتاخذ اشارة سالبة عندما يحدث نقصان في الانتروبي (نقصان في العشوائية) اي $\Delta S < 0$

الحالات التي يصاحبها زيادة في الانتروبي (زيادة في العشوائية) :-

1 – ذوبان المواد الصلبة في السائل مثل ذوبان كلوريد الامونيوم الصلب في الماء.

2 - تبخر السائل مثل تبخر الماء السائل الى بخار .

3 - انصهار المادة الصلبة مثل انصهار الجليد .

4 – عدد مولات الغازات الناتجة اكبر من عدد مولات الغازات المتفاعلة

تمرين 1-10 / كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات التالية ؟

أ – تكثيف بخار الماء .

ج / عند التكثيف فان جزيئات الماء تقترب من بعضها بنظام هيكلي اكثر انتظاما مما يقلل من عشوائيتها لذا يحدث انتقال من اللاانتظام الى الانتظام يصاحبه نقصان في الانتروبي .

ب – تكوّن بلورات من السكر في محلول فوق مشبع .

جواب / عند االتبلور فان جزيئات السكر تقترب من بعضها بنظام هيكلي اكثر انتظاما مما يقلل من عشوائيتها لذا يحدث انتقال من اللاانتظام الى الانتظام يصاحبه نقصان في الانتروبي.

ج – تسخين غاز الهيدروجين من 20 C الى 80 C .

الجواب / التسخين يزيد من الحركات الانتقالية والدورانية للجزيئات مما يؤدي الى زيادة عشوائيتها فتزداد الانتروبية.

د – تسامي اليود الصلب .

جواب / تسامي اليود أي تحوله من الطور الصلب الى الطور الغازي يزيد من عشوائية النظام أي يحدث انتقال من الانتظام الى اللاانتظام يصاحبه زيادة في الانروبي.

مثال 1 – 9

تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي ΔS اكبر اوقل من الصفر للعمليات الاتية :

أ – تجمد كحول الاثيل ب – تبخر سائل البروم ج – ذوبان الكلوكوز في الماء

د – تبريد غاز النتروجين من $80C^o$ الى $20\ C^o$

الحل

أ - $\Delta S < 0$ لان جزيئات الكحول في الحالة الصلبة تكون اكثر انتظاما .

ب - $\Delta S > 0$ لان تحول البروم السائل الى بخار يزيد من عشوائية الجزيئات فتزداد انتروبية النظام .

ج - $\Delta S > 0$ لان انتشار جزيئات الكلوكوز تؤدي الى زيادة العشوائية أي زيادة في الانتروبي .

د - $\Delta S < 0$ تبريد غاز النتروجين يقلل من عشوائية النظام فيؤدي الى نقصان في الانتروبي .

علل / التسخين يزيد الانتروبي .

ج / لان التسخين يقود الى :

1 - زيادة الحركات الانتقالية للجزيئات .

2– زيادة الحركات الدورانية و الاهتزازية .

3 – ازدياد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية وعليه فان التسخين يزيد من عشوائية النظام لذا تزداد الانتروبية .

س/ تكون انتروبي الحالة الغازية اكبر من انتروبي الحالة السائلة والاخيرة اكبر من انتروبي الحالة الصلبة .

الجواب : وذلك لان طاقة التشتت في الحالة الغازية اكبر مما عليه في الحالة السائلة وبالتالي فان جزيئات الغاز تكون اقل انتظاما مما عليه في الحالة السائلة . وكذلك يمكن القول ايضا ان طاقة التشتت في الحالة السائلة اكبر مما عليه في الحالة الصلبة وبالتالي فان جزيئات السائل تكون اقل انتظاما مما عليه في الحالة الصلبة .

علل / تقود عملية الانصهار الى زيادة في الانتروبي .

ج / لان الذرات او الجزيئات عند الانصهار تبدأ بالحركة خارج الشبكة البلورية بعد ان كانت محصورة في مواقع ثابتة مما يزيد من عشوائيتها لذا يحدث انتقال في الطور من الانتظام الى اللاانتظام يصاحبه زيادة في الانتروبي .

علل/ تقود عملية التبخرالى زيادة في الانتروبي .

ج / لانه عند عملية التبخر فان الذرات او الجزيئات تتحرك خارج النظام الهيكلي للسائل مما يزيد من عشوائيتها فيحدث انتقال من الانتظام الى اللا انتظام فيصاحبه زيادة في الانتروبي

علل / ان الانتروبي في عملية التبخر اكبر من تلك التي في عملية الانصهار .

ج / لان الذرات او الجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي لمليء فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه .

علل / تقود العمليات التي تجري في المحلول دائما الى زيادة في الانتروبي .

ج / عند ذوبان المادة الصلبة (السكر مثلا) في الماء ينكسر النظام الهيكلي المنتظم لها (المذاب) وكذلك جزء من الانتظام الهيكلي للماء (المذيب) وعليه سيكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معا .

س/عنداذابة مادة صلبة ايونية فالزيادة في الانتروبي تحصل نتيجة عاملين هما

1 .... 2 ....

ج / 1-عملية تكوين المحلول(خليط المذاب مع المذيب)

2 - تفكك المركب الصلب الى ايونات

س / كيف تتغير انتروبي النظام في عملية ذوبان الغاز في السائل

جواب / يحدث انتقال من اللا انتظام الى الانتظام ويصاحبه نقصان في الانتروبي . والسبب يعود الى انه قبل عملية الذوبان تكون دقائق الغاز اكثر لا انتظاما (اكثر عشوائية) وعند ذوبانها تقترب من بعضها بنظام هيكلي اكثر انتظاما مما يقلل من عشوائيتها .

س / رتب التغير في الانتروبي $\Delta S_{(l)}$, $\Delta S_{(g)}$ $\Delta S_{(S)}$,

الجواب $\Delta S_{(g)} > \Delta S_{(l)} > \Delta S_{(S)}$

حساب الانتروبى القياسية للتفاعلات الكيميائية

يمكن قياس الانتروبي المطلقة (S°) لجميع العناصر والمركبات والتي من خلالها يمكن قياس التغير في الانتروبي ΔS° باستخدام العلاقة التالية :

$$\Delta S^{\circ}_r = \Sigma\, n\, S^{\circ}_{(Productes)} - \Sigma n\, S^{\circ}_{(ReactantS)}$$

مثال 1 – 10

احسب التغير في الانتروبي ΔS°_r للتفاعل الاتي في الظروف القياسية $25\ C^o$, $1\ atm$.

$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ علما ان $S^o_{CO} = 198 KJ / mol .k^{\circ}$ و $S^o_{CO2} =$ $214 kJ / mol.k^{\circ}$ $S^o_{O2} = 205\ kJ/mol .k^{\circ}$

الحل

$$\Delta S^{\circ}_r = \Sigma n\, S^{\circ}_{(Productes)} - \Sigma n\, S^{\circ}_{(Reactant}$$

$$\Delta S^{\circ}_r = [(2 \times S^o_{CO2})\ kJ/mol .k] - [(1\times S^o_{O2})\ kJ/mol .k] + [(2S_{CO})] KJ/k\ mol$$

$$\Delta S^{\circ}_r = - 173\ kJ/ k\ mol$$

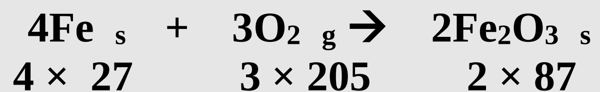
تمرين 1 - 11

احسب التغير في الانتروبي المطلقة ΔS_r^o للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\ C^o$, $1\ atm$. $4Fe_{\ s} + 3O_{2\ g} \rightarrow 2Fe_2O_{3\ s}$

علما ان $S_{Fe} = 27\ J/ K^{\circ}\ mol$

$S_{O2} = 205\ J / K^{\circ}\ mol$ و $S_{Fe2O3} = 87\ J / K^{\circ}\ mol$

الحل



$$4Fe_{\ s} + 3O_{2\ g} \rightarrow 2Fe_2O_{3\ s}$$

$$4 \times 27 \qquad 3 \times 205 \qquad 2 \times 87$$

$$\Delta S^{\circ}_r = \Sigma n\, S^{\circ}_{(Productes)} - \Sigma n\, S^{\circ}_{(ReactantS)}$$

$$\Delta S_r^{\,o} = [(2 \times 87)\ j/k.mol] - [4 \times 27)\ J/k.mol + (3 \times 205)\ J/k.mol]$$

$$\Delta S^{\circ}_r = - 549\ J / k .mol$$

اثراء : وجد ان التغير في انتروبي التفاعل القياسية للتفاعل



$4Fe_{s} + 3O_{2\,g} \rightarrow 2Fe_2O_{3\,s}$ تساوي. 549 J / K – فاذا علمت ان

$S_{O_2} = 205\ J / K\ mol$ و $S_{Fe} = 27\ J/ K^{\circ}\ mol$ عند ظروف قياسية من

25 C و 1atm احسب انتروبي Fe_2O_3

الحل



$$4Fe_{s} + 3O_{2\,g} \rightarrow 2Fe_2O_{3\,s}$$



$$4 \times 27 \qquad 3 \times 205 \qquad 2\,S^{\circ}\ Fe_2O_3$$

$$\Delta S^{\circ}_{r} = \Sigma\, n\, S^{\circ}_{(Productes)} - \Sigma n\ S^{\circ}_{(ReactantS)}$$

$$-549 = [\,(2 \times S^{\circ}_{Fe2O3})\ J/K.mol] - [\,(1 \times 27)\ J/K.mol) + (3 \times 205)\,] J/k\ mol$$

$$S^{\circ}_{Fe2O3} = 87\ J / K\ mol$$

16-1: طاقة كبس الحرة

من الخواص المفضلة للتحولات التلقائية هي ان ترافقها زيادة في الانتروبي اي تكون Δ S موجبة وان يرافقها انبعاث في الحرارة اي ΔH سالبة الا ان هناك تحولات تلقائية يرافقها تناقص في العشوائية او امتصاص في الانثالبي لذلك فان معرفة Δ S بمفردها وبمعزل عن ΔH وبالعكس لا يساعد في تحديد وبشكل دقيق امكانية حصول التغير بشكل تلقائي او لا تلقائي

ولغرض تحديد امكانية معرفة تلقائية التحولات من عدمها استطاع العالم كبس ان يدخل دالة ثرموداينمكية جديدة سميت باسمه تسمى (طاقة كبس الحرة) ويرمز لها بالرمز G ويعرف التغير في الطاقة الحرة بعلاقة كبس وهي علاقة تربط بين التغير بالانثالبي والتغير في الانتروبي عند درجة حرارة وضغط ثابتين

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ علاقة كبس بثبوت درجة الحرارة والضغط

وكما هو واضح فان التغير في الطاقة الحرة يعتمد على دالتي الحالة (الانثالبي والانتروبي) لذلك فان الطاقة الحرة هي ايضا دالة حالة لا تعتمد على المسار ولكن تعتمد على الحالة الاولية والنهائية ولما كان التفاعل التلقائي يكون مصحوبا بانخفاض في الانثالبي وهي جزء من الطاقة الحرة وكذلك يكون مصحوب في زيادة في الانتروبي وهي جزء من الطاقة الحرة وعلى ضوء ذلك يمكن اعتبار ΔG كمقياس للقوة المسيرة (المفيدة) للتفاعل.

الطاقة الحرة :

هي القوة المسيرة للتفاعلات الكيميائية و التحولات الفيزيائية وهي دالة الحالة التي تحدد تلقائية أو لا تلقائية العمليات في الطبيعة وتصف الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس التغير في الانثالبي والتغير في الانتروبي بثبوت درجة حرارة والضغط وعندما تكون قيمتها موجبة ($\Delta G > 0$) يكون التفاعل او التحول غير تلقائي وعندما تكون قيمتها سالبة ($\Delta G < 0$) يكون التفاعل او التحول تلقائيا اما اذا كانت قيمتها تساوي صفر ($\Delta G = 0$) يكون عندها التفاعل او التحول في حالة اتزان .

علل/ تعد طاقة كبس الحرة مؤشرا حقيقيا لتلقائية التفاعلات من عدمها .

الجواب : لانها تتيح لنا التنبؤ بتلقائية التفاعلات من عدمها بشكل ابسط من الاعتماد على استخدام قيم الانثالبي والانتروبي كلا على انفراد وذلك من خلال تحديد اشارتها فاذا كانت موجبة تعني ان التفاعل او التحول غير تلقائي واذا كانت سالبة تعني ان التفاعل تلقائي واذا كانت تساوي صفر فان التفاعل او التحول في حالة اتزان .

طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل ΔG°_r :

هي التغير في قيمة الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عندما يجري تحت ظروف قياسية (1 atm , 25 °C) ووحدتها حسب الوحدات الدولية هي J / mol . او KJ / mol

حساب طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل

يمكننا حساب طاقة كبس الحرة القياسية باستخدام قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية باستخدام العلاقة الاتية

$$\Delta G^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta G^\circ_f\ (\text{Products}) - \Sigma\, n\, \Delta G^\circ_f\ (\text{Reactant})$$

انتبه : قيمة ΔG°_f للعناصر الحرة وباثبت صورها = صفر

طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية ΔG°_f

هي مقدار الطاقة الحرة القياسية عند تكوين مول واحد من المادة وبأثبت صورها تحت الظروف القياسية (1 atm , 25C) ووحدتها KJ / mol أو J/ mol

تمرين 1 – 12

جد قيمة ΔG°_r للتفاعل التالي $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ عند الظروف القياسية وبين هل التفاعل يحدث تلقائي ام لا يحدث اذا علمت ان $\Delta G^\circ_f\ NO_2 = 52 KJ/mol$, $\Delta G^\circ_{f\ NO} = 87 KJ/ mol$

الحل



$$2NO \quad + \quad O_2 \quad \rightarrow \quad 2NO_2$$



$$2x\,87 \qquad 0 \qquad 2x52$$

$$\Delta G^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta G^\circ_f\ (\text{Products}) - \Sigma\, n\, \Delta G^\circ_f\ (\text{Reactant})$$

$$\Delta G^\circ_r = [\ (\ 2 \times \Delta G^\circ_f\ NO_2)] - [(\ 2 \times \Delta G^\circ_f NO + \Delta G^\circ_f\ O_2)\ ]$$

$$\Delta G^\circ_r = [(\ 2 \times 52)\ KJ/mol] - [(\ 2 \times 87) KJ/mol) + (0)\ ]\ /mol$$

$$\Delta G^\circ_r = -\,70\ KJ$$

وبما ان القيمة سالبة اذن التفاعل يجري بشكل تلقائي .

مثال 1 - 11

احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل التالي عند الظروف القياسية(1 atm , 25C) ثم بين هل يجري التفاعل تلقائيا أم لا عند هذه الظروف



$2C_6H_{6(L)} + 15\,O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O_{(L)}$

$\Delta G_f^o{}_{CO_2} = -394\ kJ/mol$

$\Delta G_f^o{}_{C_6H_6} = 173\ kJ/mol$ $\quad$ $\Delta G_f^o{}_{H_2O} = -237\ KJ/mol$

الحل

$$\Delta G°_r = \Sigma\, n\, \Delta G°_f\ (Products) - \Sigma\, n\, \Delta G°_f\ (Reactant)$$

$$\Delta G°_r = [(12 \times \Delta G_f^o{}_{CO_2}) + (6 \times \Delta G_f^o{}_{H_2O})] - [2 \times \Delta G_f^o{}_{C_6H_6} + 15 \times \Delta G_f^o{}_{O_2}]$$

$$\Delta G°_r = [(12 \times -394\ _{kj/mol}) + (6 \times -237\ _{Kj/mol})] - [2 \times 173\ kj/mol + 15 \times 0]$$

$$\Delta G°_r = -6496\ KJ$$

اثراء/ التفاعل $C_s + CO_{2\,g} \rightarrow 2CO_g$ إذا علمت ان ΔG_f^o لـ CO_2 و CO هي على الترتيب $-394\ KJ/mol$, $-137KJ/mol$ احسب الطاقة الحرة للتفاعل ثم بين هل يحدث التفاعل بشكل تلقائي ام لا يحدث ؟

الحل



$2CO_g \rightarrow CO_{2\,g} + C_{(graphite)}$

$2x\ -137 \qquad -394 \qquad 0$

$$\Delta G°_r = \Sigma\, n\, \Delta G°_f\ (Products) - \Sigma\, n\, \Delta G°_f\ (Reactant)$$

$$\Delta G°_r = [(\Delta G°_f CO_2 + \Delta G°_f C)] - [(2x\Delta G°_f CO)]$$

$$\Delta G°_r = [(1\ -394KJ/mol) + (0)] - [(2\ X -137KJ/mol)] = -120\ KJ/mol$$

وبما ان القيمة سالبة اذن التفاعل يجري بشكل تلقائي.

تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعل الكيميائي او التحول الفيزيائي

تعد معادلة كبس $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية وذلك لان استخدام قيم ΔG تغنينا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثالبي والانتروبي .

يتضمن التغير في الطاقة الحرة عاملين يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي هما :

1 – يتجه التفاعل الى الحالة التي تكون فيها الانثالبي اقل ما يمكن وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمتها سالبة أي أن التفاعل باعث للحرارة .

2 – يتجه التفاعل الى الحالة التي يكون فيها الانتروبي اعلى ما يمكن وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمتها موجبة زيادة في العشوائية (عدم الانتظام) .

العوامل المؤثرة على اشارة ΔG في علاقة كبس $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	
+	+	-	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة المرتفعة لان $T\Delta S > \Delta H$
		+	عند درجات الحرارة المنخفضة يكون غير تلقائي لان $T\Delta S < \Delta H$
+	-	+	التفاعل غير تلقائي في جميع درجات الحرارة لان ΔG دائما موجبة
-	+	-	يكون التفاعل تلقائي في جميع درجات الحرارة لان ΔG دائما سالبة
-	-	+	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة المنخفضة لان $\Delta H > T\Delta S$
		-	عند درجات الحرارة العالية يكون غير تلقائيا لان $\Delta H < T\Delta S$

- عندما تكون الإشارات مختلفة لكل من ΔH و ΔS فتغير درجة الحرارة لا يؤثر على تلقائية أو لا تلقائية التحولات
- عندما تكون الإشارات متشابهة لكل من ΔH و ΔS فان تغير درجة الحرارة يؤثر على تلقائية أو لا تلقائية التحولات لأنه يمكن التحكم بقيمة $T\Delta S$ بارتفاع درجة الحرارة أو انخفاضها عند تطبيق علاقة كبس .
- القيمة المطلقة لـ $T\Delta S$ تزداد بارتفاع درجة الحرارة وتنخفض بانخفاض درجة الحرارة
- إن إشارة $T\Delta S$ في علاقة كبس تخالف إشارة ΔS التفاعل أو التحول فاذا كانت ΔS التفاعل سالبة القيمة تكون قيمة $T\Delta S$ عند تطبيق علاقة كبس تكون موجبة الاشارة اما اذا كانت ΔS التفاعل او التحول موجبة القيمة فتكون قيمة $T\Delta S$ عند تطبيق علاقة كبس سالبة .

كيفية تحديد وتفسير تلقائية ولا تلقائية التحولات على ضوء علاقة كبس $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

1- نحدد اشارة قيم كل من ΔH و ΔS و ΔG التحول أو التفاعل مع ذكر السبب

2- نكتب علاقة كبس ونضع تحت كل دالة اشارتها ثم نجد اشارة $T\Delta S$ بعد ضربها في اشارة السالب في علاقة كبس .

3- في الحالات التي لا يحدث أو لا يتم أو لا يمكن فيها التفاعل فالتحول أو التفاعل في هذه الحالة غير تلقائي وتكون ΔG موجبة وعليه فإن الحد ذو القيمة العددية الموجبة في علاقة كبس سيكون هو الأكبر .

4- في الحالات التي يحدث أو يتم أو يمكن فيها التفاعل فالتحول أو التفاعل في هذه الحالة تلقائي وتكون ΔG سالبة وعليه فإن الحد ذو القيمة العددية السالبة في العلاقة سيكون هو الاكبر .

امثلة محلولة حول تطبيق علاقة كبس $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

س1/ لا يمكن تجزئة الماء إلى عناصره الأولية في درجات الحرارة الاعتيادية , علل ذلك على ضوء علاقة كبس.

الحل : نحدد اشارات الدوال الثلاث

قيمة $\Delta G = +$ (لان عملية التجزئة لا تتم بشكل تلقائي)

$\Delta H = +$ (لان التفاعل يصاحبه امتصاص حرارة)

$\Delta S = +$ (لان التفاعل يصاحبه زيادة في العشوائية)

بتطبيق علاقة كبس

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$= (+) - (+)$

$= (+) \quad (-)$

عملية التفكك غير تلقائية ΔG موجبة بسبب قيمة $\Delta H >$ من قيمة $T\Delta S$

او $T\Delta S < \Delta H$

س2 / التفاعل الماص للحرارة $BaCO_{3\,s} \rightarrow BaO_s + CO_{2\,g}$ غير تلقائي عند درجة 25 C
علل على ضوء علاقة كبس ؟ كيف يمكنك تحويله إلى تلقائي ؟

الحل : نحدد اشارات الدوال الثلاث
قيمة $\Delta G = +$ (لان التفاعل لا يتم بشكل تلقائي)
$\Delta H = +$ (لان التفاعل يصاحبه امتصاص حرارة)
$\Delta S = +$ (لان التفاعل يصاحبه زيادة في العشوائية)
بتطبيق علاقة كبس
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$= (+) - (+)$
$= (+) \quad (-)$
التفاعل غير تلقائي ΔG موجبة بسبب قيمة $\Delta H >$ من قيمة $T \Delta S$
او $T \Delta S < \Delta H$
ويمكن تحويله إلى تلقائي وذلك برفع درجة الحرارة إلى الحد الذي تصبح فيه قيمة $T \Delta S > \Delta H$ فتكون قيمة ΔG سالبة ويكون التفاعل تلقائي

س3 / عملية تبخر الماء تلقائية في درجات الحرارة العالية . علل ذلك على ضوء علاقة كبس.

الحل : نحدد اشارات قيم الدوال الثلاث
$\Delta G = -$ لان العملية تلقائي
$\Delta H = +$ لان التحول يصاحبه امتصاص حرارة
$\Delta S = +$ لان التفاعل يصاحبه زيادة في العشوائية
بتطبيق علاقة كبس
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$= (+) - (+)$
$= (+) \; (-)$
عملية التبخر تلقائية ΔG سالبة بسبب $T \Delta S > \Delta H$

س4 / يذوب غاز SO_2 في الماء تلقائياً ويصحب العملية ارتفاع في درجة الحرارة فسر ذلك ثم بيّن تأثير درجة الحرارة على تلقائية التفاعل ؟

الحل :
قيمة $\Delta G = -$ لان عملية الذوبان تلقائية
$\Delta S = -$ لان العملية يصاحبها نقصان في الانتروبي
$\Delta H = -$ لان العملية يصاحبها انبعاث حرارة
بتطبيق علاقة كبس
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$= (-) - (-)$
$= (-) \; (+)$
عملية الذوبان تلقائية ΔG سالبة بسبب ان $T \Delta S < \Delta H$
إن التسخين يؤثر على تلقائية التحول حيث يسبب زيادة قيمة $T \Delta S$ وقد تصبح أكبر من قيمة ΔH فتكون قيمة $T \Delta S > \Delta H$ وتكون عندها ΔG موجبة .فتصبح العملية غير تلقائية

س5 أ / بين في ضوء علاقة كَبس متى يكون التفاعل الماص للحرارة تلقائياً ؟
الجواب :
الافتراض الأول : التفاعل تصاحبه زيادة في الانتروبي
$\Delta G = -$ لان التفاعل المفترض تلقائي
$\Delta H = +$ لان التفاعل يصاحبه امتصاص حرارة
$\Delta S = +$ على افتراض ان التفاعل تصاحبه زيادة في العشوائية
بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (+) - (+)$$
$$= (+) \quad (-)$$

التفاعل تلقائي ΔG سالبة بسبب $\Delta H < T \Delta S$

الافتراض الثاني : التفاعل تصاحبه نقصان في الانتروبي

$\Delta H = +$ لان التفاعل يصاحبه امتصاص حرارة
$\Delta S = -$ على افتراض ان التفاعل تصاحبه نقصان في العشوائية
بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (+) - (-)$$
$$= (+) \quad (+)$$

بالجمع ΔG موجبة دائما

عليه يكون التفاعل تلقائي في حالة واحدة وهي عندما تكون قيمة ΔS موجبة وتكون قيمة $\Delta H < T \Delta S$

س5 ب / بين في ضوء علاقة كَبس متى يكون التفاعل الباعث للحرارة تلقائياَ ؟
الجواب : الفرضية الاولى
$\Delta G = -$ لان التفاعل تلقائي
$\Delta H = -$ لان التحول باعثا للحرارة
$\Delta S = +$ بافتراض ان التفاعل يصاحبه زيادة في العشوائية
بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (-) - (+)$$
$$= (-) \quad (-)$$

بالجمع ΔG سالبة دائما والتفاعل تلقائي في جميع درجات الحرارة

الفرضية الثانية

ΔG = - لان التفاعل تلقائي

ΔH = - لان التحول باعثا للحرارة

ΔS = - بافتراض ان التفاعل يصاحبه نقصان في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (-) - (-)$$
$$= (-) \quad (+)$$

التفاعل تلقائي ΔG سالبة بسبب $\Delta H > T\Delta S$

اذن هناك حالتين يكون عندها التفاعل تلقائي وتكون قيمة ΔG سالبة هما:

أ - قيمة ΔS موجبة فعند تطبيق علاقة كبس تكون ΔG سالبة دائما

ب - قيمة ΔS سالبة وأن $\Delta H > T\Delta S$ فتكون قيمة ΔG سالبة

س6 / إذا كان التفاعل باعثاً للحرارة وتصاحبه زيادة في الانتروبي فأنه يجب أن يكون تلقائياً . علل ذلك حسب علاقة كبس

الحل

ΔG = - لان التفاعل تلقائي

ΔH = - قيمة سالبة لان العملية يصاحبها انبعاث حرارة

ΔS = + قيمة موجبة لان العملية يصاحبها زيادة في الانتروبية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (-) - (+)$$
$$= (-) \quad (-)$$

بالجمع فان ΔG سالبة دائما والتفاعل تلقائي دائما

س 7 / يستخلص السليكون باختزال اوكسيده حسب التفاعل الماص للحرارة


$SiO_{2\,s} + 2C_s \rightarrow Si_s + 2CO_g$ لا يتم هذا التفاعل في درجات الحرارة الاعتيادية ,

وضح ذلك في ضوء علاقة كبس

الجواب : نحدد اشارات قيم الدوال الثلاث

ΔG = + التفاعل غير تلقائي بالظروف الاعتيادية

ΔS = + لان العملية يصاحبها زيادة في الانتروبية

ΔH = + لان العملية يصاحبها امتصاص حرارة

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (+) - (+)$$
$$= (+) \quad (-)$$

التفاعل غير تلقائي في الظروف الاعتيادية ΔG موجبة بسبب $\Delta H > T\Delta S$

ملاحظات

1- يمكن استخدام علاقة كبس اذا تم قياس كل من الانثالبي والانتروبي عند الظروف القياسية $(1\ atm , 25C^{\circ})$ وفي هذه الحالة تكتب علاقة كبس على النحو التالي

$$\Delta G°_r = \Delta H_r° - T\,\Delta S_r°$$

2- عند تطبيق علاقة كبس في المسائل نعتبر انثالبي التفاعل القياسي والانتروبي قيم ثابتة لا تتاثر بدرجة الحرارة . رغم انها تتغير بتغير درجة الحرارة .

مثال - 1 - 12 / للتفاعل التالي $C_2H_5OH_{(L)} + 3O_{2g} \rightarrow 2CO_{2g} + 3H_2O_{(L)}$ بالاستعانة بالمعلومات الاتية

المادة	$\Delta H°_f$ kJ/mol	S^o J / K .mol
C_2H_5OH	-278	161
O_2	0	205
CO_2	- 394	214
H_2O	- 286	70

احسب $\Delta H°_r$ و $\Delta S°_r$ و $\Delta G°_r$

الحل

$$\Delta H°_r = \Sigma n\,\Delta H°_{f(P)} - \Sigma n\,\Delta H°_{f(R)}$$

$$\Delta H°_r = -\ 1368\ Kj\ /mol$$

$$\Delta S°_r = \Sigma n\,S^{\circ}_{(Productes)} - \Sigma n\,S^{\circ}_{(ReactantS)}$$

$$\Delta S°_r = -\ 138\ J / k^{\circ}.mol$$

$$\Delta S°_r = -\ 138\ J /k\ .mol \times \frac{1k\ J}{1000\ J}$$

$$\Delta S°_r = -\ 0.138\ kJ /k^{\circ}.mol$$

حساب $\Delta G°_r$

$$T = t\ c + 273$$

$$T = 25\ c + 273 = 298\ k$$

$$\Delta G°_r = \Delta H°_r - T\,\Delta S°_r$$

$$\Delta G°_r = -\ 1368 - 298 \times -\ 0.138$$

$$\Delta G°_r = -\ 1326.8\ KJ /mol$$

تمرين 1 – 13 / احسب $\Delta G°_r$ للتفاعل التالي عند الظروف القياسي

$$C_5H_{12\,L} + 8\,O_{2\,g} \rightarrow 5CO_{2\,g} + 6H_2O_L \quad (1\ atm \quad , 25\ C°)$$

علما ان $\Delta H°_r = -3536\ KJ$

$\Delta S°_r = 374\ J / K\ .mol$

الحل

$$T = t\ c + 273$$

$$T = 25\ c + 273 = 298\ k$$

$$\Delta S°_r = 374 J /k .mol \times \frac{1K\ J}{1000\ J}$$

$$\Delta S°_r = 0.374\ kJ /k^{\circ}.mol$$

$$\Delta G°_r = \Delta H°_r - T \Delta S°_r$$

$$\Delta G°_r = -3536 - 298 \times 0.374$$

$$\Delta G°_r = -3647.45\ KJ/mol$$

تمرين 1 - 14 / اذا كان لدينا التفاعل الاتي $HCOOH \rightarrow CO + H_2O$ فاذا علمت ان $\Delta H°_r$ للتفاعل تساوي 16 KJ/mol و $\Delta S°_r$ يساوي 234 J / K.mol احسب $\Delta G°_r$ للتفاعل عند الظروف القياسية 25 C° و ضغط 1atm وهل ان التفاعل تلقائي ام لا ؟

الحل

$$T = t\ c + 273$$

$$T = 25\ c + 273 = 298\ k^{\circ}$$

$$\Delta S°_r = 234 J /k.mol \times \frac{1k\ J}{1000\ J}$$

$$\Delta S°_r = 0.234\ kJ /k.mol$$

$$\Delta G°_r = \Delta H°_r - T \Delta S°_r$$

$$\Delta G°_r = 16 - 298 \times 0.234$$

$\Delta G°_r = -53.7\ KJ/mol$ التفاعل تلقائي



اثراء : سؤال / تنبأ بتلقائية او لا تلقائية التفاعل A عند درجة 25 C وضغط 1atm وان لم يكن تلقائي فباي درجة حرارية يكون تلقائي اذا علمت ان

$\Delta H = 22\ kJ/mol$,, $\Delta S = 60\ j / k.mol$

الحل

$$\Delta S_r = 60 \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} = 0.06 KJ/ K.mol$$

$$T_K = t_C + 273$$

$$T_K = 25\ C + 273 = 298$$

$$G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = 22\ kj - 298\ K \times 0.06 KJ/ K$$

$$\Delta G = +4.12\ kJ$$

التفاعل غير تلقائي لان قيمة الطاقة الحرة موجبة لكي يكون التفاعل تلقائيا حسب علاقة كبس يجب أن تكون $\Delta H < \Delta ST$ فتكون الطاقة الحرة سالبة القيمة

$$0.06 \times T > 22 +$$

$$T > \frac{+22\ KJ}{+0.06\ KJ/ K.}$$

$$T > 366.7\ K$$

طريقة ثانية للحل

عند الاتزان فان ا لطاقة الحرة تساوي صفرا وعليه فان $\Delta H - T\Delta S = 0$

$$\Delta H = T\Delta S$$

$$+22 = T \times = 0.06$$

عند الاتزان $T = 366.7\ K$

لكي يكون التفاعل تلقائيا حسب علاقة كبس يجب أن تكون قيمة $\Delta H < \Delta ST$ فتكون الطاقة الحرة سالبة القيمة وعليه يتطلب رفع درجة الحرارة الى اكثر من $366.7\ K^{\circ}$

اثراء / احسب درجة الحرارة التي تجعل تفكك كربونات الكالسيوم تلقائيا



$CaCO_{3\,(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_2$

$\Delta S = +160\ J/k^{\circ}.mol$, $\Delta H = +\ 178.3\ kJ/mol$

الحل

الطريقة الأولى

عند الاتزان فان الطاقة الحرة تساوي صفرا وعليه فان $\Delta H - T\,\Delta S = 0$

$$\Delta H = T\,\Delta S$$

$$+\,178.3 = T \times 0.160$$

$$T = 1114.4\ K^{\circ}$$

لكي يكون التفاعل تلقائيا حسب علاقة كبس يجب أن تكون قيمة $\Delta H < \Delta ST$ فتكون الطاقة الحرة سالبة القيمة وعليه يتطلب رفع درجة الحرارة الى اكثر من 1114.4 K

طريقة ثانية للحل

لكي يكون التفاعل تلقائيا حسب علاقة كبس يجب أن تكون القيمة المطلقة لـ ΔH $< \Delta ST$ فتكون الطاقة الحرة سالبة القيمة

$178.3 < T \times 0.160$ وبقسمة طرفي المتباينة على 0.160

$$T > \frac{178.3\ KJ/mol}{0.160\ KJ/K.mol}$$

$$T > 1114.4\ K$$

تدريب / للتفاعل $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ وبالاستعانة بالمعلومات في الجدول المرفق احسب ΔS_r° و ΔH_r° و ΔG_r° عند الظروف القياسية ثم بين هل يحدث التفاعل تلقائيا ؟

المادة	ΔH_f° KJ/ mol	$^{\circ}S$ J/K.mol
H_2O	- 286	70
CH_4	- 75	186
O_2	0	205
CO_2	- 394	214

ج/ $\Delta H_r^{\circ} = -\ 891\ KJ$, $-\ 0.242 KJ/K.mol$

$\Delta G_r^{\circ} = -\ 963.116\ kJ/mol$

17-1: حسابات انتروبي التحولات الفيزيائية

إن درجة الانصهار ودرجة الغليان هما درجتان حراريتان يحدث عندها اتزان بين ضغط بخار المادة مع الضغط الجوي وعند هذه الدرجات بالتحديد تكون قيمة ΔG تساوي صفرا لإن المجموعة التي في حالة توازن يكون ميلها للتغير في اتجاه معين مساوياً بالضبط لميلها للتغير في الاتجاه المعاكس , لذلك تصبح علاقة كبس $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$0 = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr}$ حيث tr مختصر transition ويعني انتقال

او

$$T_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{\Delta S_{tr}}$$

هذه العلاقة تستخدم في حسابات التحولات الفيزيائية (تبخر , انصهار , انجماد , الخ) ففي عملية الانصهار تكون العلاقة بالشكل التالي

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m \text{ درجة الانصهار}}$$

وفي عملية التبخرتكون العلاقة

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b \text{ درجة الغليان}}$$

- درجة غليان الماء النقي = 100 C أو 373K
- درجة انجماد الماء النقي = 0 C أو 273 K
- * درجة انصهار الجليد = 0 C أو 273 K

علاقة تروتن :

بعد ان لاحظ تروتن ان قيمة ΔS_{vap} لأغلب السوائل تساوي قيمة ثابتة وتساوي 85 J/ K mol وعليه يمكن صياغة علاقة تسمى معادلة تروتن بالشكل التالي

$$85 \text{ J/ K mol} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$ معادلة تروتن

ملاحظة :

هناك حالة تحول فيزيائية اخرى تسمى التسامي وتعرف بانها عملية تحول المادة من الحالة الصلبة الى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة .

انثالبي التسامي = مجموع انثالبي التبخر وانثالبي الانصهار (كونها دالة حالة)

مثال 1 – 13 / احسب انثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند الاتزان بوحدة KJ/ mol اذا علمت ان درجة غليان الهكسان 69 C° الحل $T = t\ c + 273$ $T = 69\ c + 273 = 342\ k$ $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$ $85 = \frac{\Delta H_{vap}}{342}$ $\Delta H_{vap} = 29070\ J /k . mol$ $\Delta H_{vap} = 29070 \times \frac{1\ k}{1000\ j}$ $= 29\ kj/mol$	تمرين 1 - 15 / احسب التغير في انتروبي التحول الاتي $H_2O_L \rightarrow H_2O_g$ $\Delta H_{vap} = 44\ kJ /mol$ عند درجة الغليان الحل $T = t\ c + 273$ $T = 100\ c + 273 = 373\ k$ $\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$ $\Delta S_{vap} = \frac{44}{373} = 0.118\ kJ/ mol . k$

اثراء : احسب انثالبي تبخرالماء ΔH_{vap} عندالاتزان. علماً $\Delta S_{vap} = 118\ J / K .mol$

الحل /

$$\Delta S_r = 118 \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} = 0.118\ KJ/ K .mol$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

$$0.118 = \frac{\Delta H_{vap}}{373\ K}$$

$$\Delta H_{vap} = 44\ KJ / mol$$

1-18: حلول اسئلة الفصل

س 1-2 : ماهي وحدات كل من الانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة بالوحدات الدولية (SI)

وحدات الانثالبي هي J/mol او KJ / mol

وحدات الانتروبي هي J/ k . mol أو Kj/ K . mol

وحدات الطاقة الحرة هي : J/mol او KJ / mol

س1- 5 : لماذا من الضروري بيان الحالة الفيزيائية عند كتابة التفاعلات الحرارية ؟

الجواب : لان كمية الحرارة المتحررة او الممتصة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل . فمثلا انثالبي تكوين سائل الماء تساوي 286 KJ/ mol - بينما انثالبي تكوين بخار الماء تساوي 242 kj/mol –

س 1-6 : ما الفرق بين الحرارة النوعية والسعة الحرارية ؟ ما هي وحدات هاتين الكميتين ؟

الجواب

الحرارة النوعية	السعة الحرارية
كتلة المادة محددة وتساوي واحد غرام	كتلة المادة غير محددة
تعتبر من الخواص المركزة	تعتبر من الخواص الشاملة
وحدتها هي $(J / g . C^{\circ})$	وحدتها هي J / c°

س 1-7 : ما الفرق بين الخواص المركزة والخواص الشاملة مع اعطاء امثلة لكل منهما ؟

الجواب :

الخواص المركزة	الخواص الشاملة
وتشمل جميع الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية	فتشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة

س-1 8 : صف المسعر الحراري الذي تتم بواسطته قياس الخرارة الممتصة والحرارة المنبعثة عند ثبوت الضغط (q_p) اي ΔH

الجواب :

هو عبارة عن جهاز معزول حراريا يستخدم لقياس حرارة التفاعل (انثالبي التفاعل) الممتصة او المنبعثة في التفاعل الكيميائي عند ثبوت الضغط . ويتكون المسعر من وعاء التفاعل مغمور في كمية ثابتة من الماء موجود ة في وعاء معزول عزلا جيدا . فاذا كان التفاعل باعثا للحرارة فان الحرارة تمتص من قبل الماء والمسعر فترتفع درجة حرارة الماء والمسعر ويمكن قياس كميتها من الزيادة في درجة الحرارة اذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة .

س-1 9 : قطعة من الفضة كتلتها 360 g وسعتها الحرارية 86 j / c احسب حرارتها النوعية
الحل

$$C = ς \times m$$
$$86\ J/c = ς \times 360\ g$$
$$ς = 0.24\ J / g . c^{\circ}$$

س-1 10: قطعة من النحاس كتلتها 6 g سخنت من 21 C° الى 124 C° احسب كمية الحرارة بوحدات KJ علما ان الحرارة النوعية للنحاس 0.39 J / g . C°
الحل :

$$\Delta T = T_f - T_i$$
$$\Delta T = 124 - 21 = 103\ C^{o}$$
$$q_{(J)} = ς_{(J/g.C)} \times m_{(g)} \times \Delta T$$
$$q = 0.39_{(J/g.C)} \times 6\ g \times 103\ C^{o}$$
$$q = 241\ J$$
$$KJ = 241\ J \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} = 0.241\ KJ$$

س-11-1: احسب كمية الحرارة المنبعثة بوحدات الكيلو جول من 350 g زئبق عند تبريدها من 77 C° الى 12 C° علما ان الحرارة النوعية للزئبق 0.14 J / g . C°
الحل

$$\Delta T = T_f - T_i$$
$$\Delta T = 12C^{o} - 77\ C^{o} = -65\ C^{o}$$
$$q_{(j)} = ς_{(J/g.C)} \times m_{(g)} \times \Delta T\ C^{o}$$
$$q = 0.14_{(J/g.C)} \times 350\ g \times -65\ C^{o}$$
$$q = -3185\ J$$
$$q = -3185\ J \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} \approx -3.2\ KJ$$

س-1 12 : اذا تم رفع درجة حرارة 34 g من الايثانول من 25 C° الى 79C° احسب كمية الحرارة الممتصة بوساطة الايثانول اذا علمت ان الحرارة النوعية للايثانول 2.44 J/g .c
الحل

$$\Delta T = T_f - T_i$$
$$\Delta T = 79C^{o} - 25\ C^{o} = 54\ C^{o}$$
$$q_{(j)} = ς_{(J/g.C)}\ x\ m_{(g)} \times \Delta T$$
$$q = 2.44_{(J/g.C)} \times 34\ g \times 54\ C^{o}$$
$$q = 4479.8\ J$$

س1- 13: سخنت عينة من مادة مجهولة كتلتها 155 g من درجة حرارة 25 c الى 40 c مما ادى الى امتصاص حرارة مقدارها 5700 j احسب الحرارة النوعية لهذه المادة

الحل

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta T = 40C^o - 25\ C^o = 15\ C^o$$

$$q_{(j)} = \varsigma_{(J/g.C)} \times m_{(g)} \times \Delta T$$

$$\varsigma_{(J/g.C)} = \frac{q_{(j)}}{m_{(g)} \times \Delta T}$$

$$\varsigma = \frac{5700\ J}{155g \times 15\ C^o} = 2.45\ \ J/g.C^{\circ}$$

س1- 14 :

4.5 g من حبيبات الذهب امتصت 276 j من الحرارة عند تسخينها فاذا علمت ان الحرارة الابتدائية كانت 25C احسب درجة الحرارة النهائية التي سخنت اليها , اذا علمت ان الحرارة النوعية للذهب 0.13 J/g . c

الحل

$$q_{(j)} = \varsigma_{(J/g.C^o)} \times m_{(g)} \times \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{q_{(j)}}{\varsigma_{(J/g.C^o)} \times m_{(g)}}$$

$$\Delta T = 471.8\ C^o$$

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$471.8\ C^o = T_f - 25\ C^\circ$$

$$T_f = 496.8\ C^o$$



سؤال 1- 15

جد قيمة ΔGr للتفاعل $2CO_{(g)} + O_2 \rightarrow 2CO_{2(g)}$ اذا اعطيت المعلومات التالية :

$\Delta H_f^0 CO_2 = -393.5$ kJ/mol , $\Delta H_f^0 CO = -110.5$ kJ/mol

$S^\circ CO_2 = 214$ J/K.mol , $S^\circ O_2 = 205$ J/K.mol ,

$S^\circ CO = 198$ J/K.mol

الحل

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma n \Delta H^\circ_f (Prod) - \Sigma n \Delta H^\circ_f (Reactant)$$

$$\Delta H^\circ_r = [2\Delta H^\circ_{f\,co2}] - [2\Delta H^\circ_{fco} + \Delta H^\circ_{f\,o2}]$$

$$\Delta H^\circ_r = -566 \ kj/mol$$

$$\Delta S^\circ_r = \Sigma n S^\circ (Prod) - \Sigma n S^\circ (React)$$

$$\Delta S^\circ_r = [2 S^\circ_{CO2}] - [2 S^\circ_{CO} + S_{O2}]$$

$$\Delta S^\circ_r = 428 - (396 + 205) = -173 \ J/K.mol$$

$$\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T\Delta S^\circ_r$$

$$\Delta G^\circ_r = -566 - 298 \times -0.173$$

$$\Delta G^\circ_r = -514.4 \ kj/mol$$

س1- 16 : عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي 2.4 kJ / c° فان درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار $0.12\ C^\circ$ احسب التغير في الانثالبي لهذا التفاعل.

الحل

$$q_{kJ} = C_{KJ/C} \times \Delta T \ C^o$$

$$q = 2.4 \ KJ/C^o \times 0.12 \ C^o$$

$$q = 0.288 \ KJ$$

ولان درجة حرارة المسعر ارتفعت بمعنى التفاعل باعث للحرارة أي

$$q = -0.288 \ KJ$$

ولما كانت الحرارة المقاسة في المسعر الحراري تساوي التغير في الانثالبية اذن

$$\Delta H = q = -0.288 \ KJ$$

س1- 17: اذا تم حرق عينة كتلتها 1.5 g من حامض الخليك CH3COOH (M = 60 g / mol) بوجود كمية وافية من الاوكسجين وكان المسعر يحتوي على 750 g من الماء والحرارة النوعية للماء 4.2 J / k. c° فاذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من 24 c الى 28 c احسب كمية الحرارة التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة

الحل :

$\Delta T = T_f - T_i$

$\Delta T = 28C^o - 24\ C^o = 4\ C^o$

$q_{\ (J)} = \varsigma_{\ (J/g.C)} \times m_{\ (g)} \times \Delta T$

$q = 4.2_{\ (J/g.C)} \times 750\ g \times 4\ C^o$

$q = -12600\ J$ لان الحرارة منبعثة

نجد كمية الحرارة لاحتراق مول واحد

$$n = \frac{m_{\ g}}{M_{\ g/mol}} = \frac{1.5\ g}{60\ g/mol} = 0.025\ mole$$

او باستخدام النسبة والتناسب

q	n
12600	0.025
X	1

$$X = \frac{-12600\ J}{0.025\ mole} = -504000\ J/mole$$

س 1- 18 : ماذا تعني ظروف التفاعل القياسية في الكيمياء الحرارية وما هي اوجه الاختلاف عن الظروف القياسية STP التي تستخدم في الغازات ؟

الجواب: وهي ظروف يتم عندها قياس الانثالبي او الانتروبي او الطاقة الحرة والظروف القياسية في الكيمياء الحرارية هي درجة الحرارة 25 C او 298 K وضغط 1atm وتختلف عن الظروف القياسية التي تستخدم في الغازات في ان درجة الحرارة في الغازات تساوي صفر سيليزي او 273 كلفن وضغط 1atm

سؤال 1- 19

في مسعر حراري وضع 2.6 g من الاستلين C_2H_2 (M = 26 g/mol) فوجد ان كمية الحرارة المنبعثة 130 KJ – أحسب انثالبي التكوين القياسية للاستلين علما ان

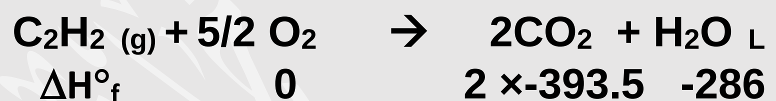
$\Delta H_f^0{}_{CO_2} = -393.5\ kJ/mol$ $\Delta H_f^0{}_{H_2O} = -286\ kJ/mol$

الحل

$$n_{C_2H_2}\ \text{المحترقة} = \frac{2.6\ g}{26\ g/mol} = 0.1\ mol$$

$$\Delta H^\circ_C = \Delta H_r^\circ = \frac{\Delta H}{n_{C_2H_2}\ \text{المحترقة}}$$

$$\Delta H^\circ_C = \Delta H_r^\circ = \frac{-130}{0.1} = -1300\ KJ/mol$$


$C_2H_2\ _{(g)} + 5/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O\ _L$

ΔH°_f 0 2×-393.5 -286

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\ n\ \Delta H^\circ_f\ (Prod) - \Sigma\ n\ \Delta H^\circ_f\ (Reactant)$$

$$\Delta H^\circ_r = [2\Delta H^\circ_{f\ co2} + \Delta H^\circ_{f\ H2O}] - [\Delta H^\circ_{f\ C2H2} + 5/2\Delta H^\circ_{f\ o2}]$$

$$-1300 = [-787 + (-286)] - [\Delta H^\circ_{f\ C2H2}]$$

$$\Delta H^\circ_{f\ C2H2} = 227\ KJ/mol$$

س 1- 20 : احسب $\Delta H^\circ_{f\ Al_2O_3}$ والتغير في انثالبي الاحتراق القياسية $\Delta H^\circ_{C\ Al}$ في التفاعل

$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$ $\Delta H^\circ_r = -3340\ kj$

الحل

$$\Delta H^\circ_{f\ Al2O3} = \frac{\Delta H^\circ_r}{n} = \frac{-3340\ kJ}{2mol} = -1670_{kj/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{c\ Al} = \frac{\Delta H^\circ_r}{n} = \frac{-3340\ kJ}{4\ mol} = -835mol$$

س 1- 21 :

من المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة 25 C وضغط 1 atm


(1) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \quad \Delta H^\circ_r = -185\ KJ$


(2) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad \Delta H^\circ_r = -484\ KJ$

احسب ΔH°_r التفاعل التالي $4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O \quad \Delta H^\circ_r = ?$

الحل

نجد المعادلة الحرارية المطلوبة من جمع معكوس معادلة رقم 1 بعد ضربها × 2 مع المعادلة رقم 2


$4HCl \rightarrow 2H_2 + 2Cl_2 \quad \Delta H^\circ_r = +370\ KJ$


$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \quad \Delta H^\circ_r = -484\ KJ$

بالجمع ---


$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O \quad \Delta H^\circ_r = -114\ KJ$

س 1- 22:

اذا اعطيت المعادلات الحرارية عند درجة حرارة 25C وضغط 1 atm


(1) $1/2\ N_2 + O_2 \rightarrow NO_{2\ g} \quad \Delta H^\circ_r = 33\ kJ$


(2) $N_2 + 2O_2 \rightarrow N_2O_4 \quad \Delta H^\circ_r = 11\ KJ$

احسب ΔH°_r التفاعل التالي $2NO_2 \rightarrow N_2O_{4\ g}$

الحل

نجد التفاعل المطلوب حرارة تفاعله من جمع معكوس معادلة رقم 1 بعد ضربها × 2 مع معادلة رقم 2


$2\ NO_{2\ g} \rightarrow N_2 + 2\ O_2 \quad \Delta H^\circ_r = -66\ Kj$


$N_2 + 2O_2 \rightarrow N_2O_4 \quad \Delta H^\circ_r = 11\ KJ$

بالجمع ---


$2NO_2 \rightarrow N_2O_{4\ g} \quad \Delta H^\circ_r = -55\ kJ$

س 1- 23 : اذا كان لديك المعادلات الحرارية عند درجة حرارة 25C وضغط 12 atm


(1) $FeO_s + H_{2\ g} \rightarrow Fe_s + H_2O_g \quad \Delta H^\circ_r = 25\ kJ$


(2) $3FeO_s + 1/2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 \quad \Delta H^\circ_r = -318\ kJ$


(3) $H_{2\ g} + 1/2O_{2\ g} \rightarrow H_2O_g \quad \Delta H^\circ_r = -242\ kJ$

احسب ΔH°_r التفاعل $3\ Fe_s + 4\ H_2O_g \rightarrow Fe_3O_{4\ s} + 4\ H_{2\ g}$

الحل

نجد المعادلة المطلوب حرارتها من جمع معكوس معادلة 1 بعد ضربها × 3 مع معادلة رقم 2 مع معكوس معادلة رقم 3


$3Fe + 3\ H_2O_g \rightarrow 3FeO_s + 3H_2 \quad \Delta H^\circ_r = -75KJ$


$3FeO_s + 1/2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 \quad \Delta H^\circ_r = -318\ KJ$


$H_2O_g \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2 \quad \Delta H^\circ_r = +242\ KJ$

بالجمع ---


$3Fe + 4H_2O_g \rightarrow Fe_3O_{4\ s} + 4H_2 \quad \Delta H^\circ_r = -151kj$

سؤال 1- 24

تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة $CaCO_{3\ s} \rightarrow CaO_{\ s} + CO_2$

قيمة $\Delta Sr^\circ = 160\ J/K.mol$ فاذا علمت ان $\Delta H f^0$ لكل من $(CaCO_3 ,\ CaO, CO_2)$

هي على التوالي $(-1207 , -635 , -393.5)$ بوحدات KJ/mol , جد

1- ΔHr° للتفاعل ثم ارسم مخطط للطاقة

2- ΔGr° للتفاعل

3- درجة الحرارة التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي .

1)

$$\Delta H°_r = \Sigma\ n\ \Delta H°_{f\ (Products)} - \Sigma\ n\ \Delta H°_{f\ (Reactant)}$$

$$\Delta H°_r = 178.5\ KJ/ mol$$

2) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\ \Delta S_r$

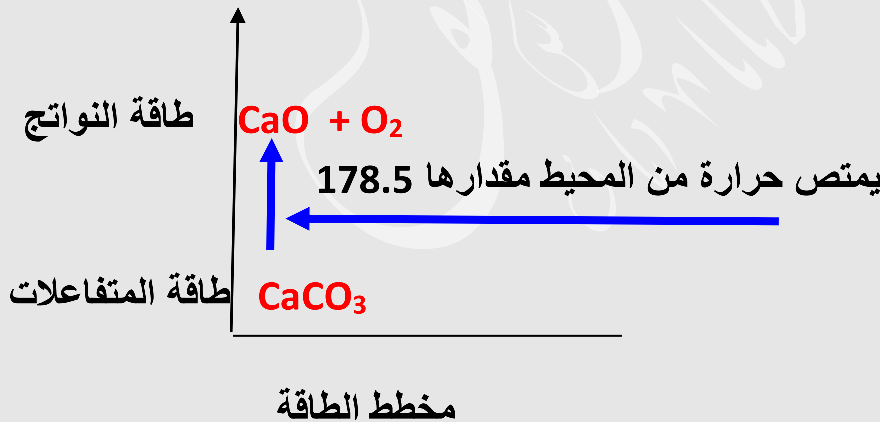
$$\Delta G_r = 130.82\ kj/ mol$$

3) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\ \Delta S_r$

عند الاتزان فان ΔGr = صفر

$$T = \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r} = \frac{178.5}{0.16} = 1115.6K$$

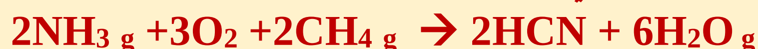
لكي يكون التفاعل تلقائي يجب تسخين التفاعل الى درجة اعلى من $1115.6\ K^\circ$



مخطط الطاقة

س 1- 25:

احسب ΔH°_r للتفاعل التالي عند درجة $25^\circ C$ وضغط 1atm



$2NH_{3\,g} + 3O_2 + 2CH_{4\,g} \rightarrow 2HCN + 6H_2O_{\,g}$

علما ان $\Delta H^\circ_{f\ HCN} = 135$ KJ/mol $\Delta H^\circ_{f\ NH3} = -46$ KJ/mol

$\Delta H^\circ_{f\ C2H2} = 227$ KJ/mol $\Delta H^\circ_{f\ H2O} = -242$ KJ/mol

الحل

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_{f\ (Products)} - \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_{f\ (Reactant)}$$

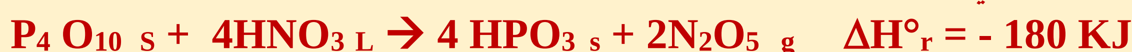
$$\Delta H^\circ_r = [\,(2\Delta H^\circ_{f\ HCN} + 6\Delta H^\circ_{f\ H2O})] - [\,2\Delta H^\circ_{f\ NH3} + 3\,\Delta H^\circ_{f\ O2} + 2\Delta H^\circ_{f\ CH4}]$$

$$\Delta H^\circ_r = [(2 \times 135)_{kj/mol} + (6\ x - 242)_{kj/mol}] - [(2\ x{-46})_{kj/mol} + (3\ x\ 0) + (2\ x{-75})kj_{/mol}$$

$$\Delta H^\circ_r = -\ 940\ kJ$$

س1- 26

احسب انثالبي التكوين القياسية للمركب $HPO_{3\ S}$ اذا اعطيت المعلومات الاتية



$P_4O_{10\ S} + 4HNO_{3\ L} \rightarrow 4\ HPO_{3\ s} + 2N_2O_{5\ g}$ $\Delta H^\circ_r = -\ 180$ KJ

$\Delta H^\circ_{f\ P4O10} = -2984$ KJ/mol $\Delta H^\circ_{f\ HNO3} = -174$ KJ/mol $\Delta H^\circ_{f\ N2O5} = -\ 43$ KJ/mol

الحل

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_{f\ (Products)} - \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_{f\ (Reactant)}$$

$$\Delta H^\circ_r = [\,(4\Delta H^\circ_{f\ HPO3}) + (2\Delta H^\circ_{f\ N2O5})] - [\,(\Delta H^\circ_{f\ P4O10}) + (4\Delta H^\circ_{f\ HNO3})]$$

$$\Delta H^\circ_{f\ HPO3} = \frac{-\ 180\ KJ\ \ -\ 3594\ KJ}{4\ mol}$$

$$\Delta H^\circ_{f\ HPO3} = -\ 943.5\ kj/mol$$

س 1- 27 / احسب ΔS°_r للتفاعل الاتي عند درجة $25^\circ C$ وضغط 1 atm



$N_{2\ g} + 3H_{2\ g} \rightarrow 2NH_{3\ g}$ علما ان $S^\circ_{NH3} = 193$ J/K.mol

$S^\circ_{H2} = 131$ J/K.mol , $S^\circ_{N2} = 192$ J/K.mol ,

الحل

$$\Delta S^\circ_r = \Sigma\, n\, S^\circ_{(Productes)} - \Sigma n\ S^\circ_{(ReactantS)}$$

$$\Delta S^\circ_r = [\,2 \times S^\circ_{(NH3)}] - [\,S^\circ_{(N2)} + 3 \times S^\circ_{H2}]$$

$$\Delta S^\circ_r = [\,2 \times 193)kj/kmol\,] - [(1\ x192)kj/kmol) + (3 \times 131)kj/k\ mol)]$$

$$\Delta S^\circ_r = -\ 199\ kj/k.mol$$

س 1- 28 : ماذا تعني بالعملية التلقائية وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية ؟

الجواب :

العملية التلقائية تعني اي عملية فيزيائية او كيميائية تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تاثير اي عامل خارجي مثل ذوبان السكر في الماء يحدث تلقائيا وتفاعل عنصر الصوديوم مع الماء تلقائيا .

بينما انجماد الماء في الظروف الاعتيادية غير تلقائي وتفكك كربونات الكالسيوم غير تلقائي بدرجات الحرارة الاعتيادية .

س 1- 29 : أي من العمليات التالية تلقائية وايها غير تلقائية ؟

أ) ذوبان ملح الطعام في الماء ب – تسلق قمة جبل ايفرست جـ - انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر د – فصل الهليوم عن النيون من مزيج الغازات

الجواب أ – تلقائية ب – عملية غير تلقائية جـ - عملية تلقائية د – عملية غير تلقائية

سؤال 1-31

للتفاعل $2H_2\,(g) + O_2 \rightarrow 2H_2O\,(g)$ احسب قيمة ΔS_r° للتفاعل بوحدات J / K mol علما ان

$\Delta H_f^0\,_{H_2O} = -242\ kJ/mol$ $\Delta G_f^0\,_{H_2O} = -228\ kJ/mol$

الحل

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ _{(Products)} - \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ _{(Reactant)}$$

$$\Delta H^\circ_r = -484\ KJ/mol$$

$$\Delta G^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta G^\circ_f\ _{(Products)} - \Sigma\, n\, \Delta G^\circ_f\ _{(Reactant)}$$

$$\Delta G^\circ_r = -456\ KJ/mol$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\,\Delta S_r$$

$$-456 = -484 - 298 \times \Delta S_r$$

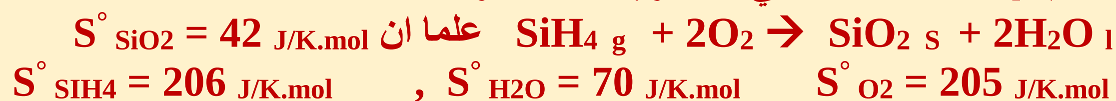
$$\Delta S_r = -0.094\ kj/k.mol$$

$$\Delta S_r = -0.094\ kj/k.mol \times 1000J/1KJ$$

$$\Delta S_r = 94\ j/k.mol$$

س 1- 32

احسب ΔS^o_r للتفاعل الاتي عند درجة $25^\circ C$ وضغط 1 atm



$SiH_{4\,g} + 2O_2 \rightarrow SiO_{2\,S} + 2H_2O_{\,l}$ علما ان $S^\circ_{SiO2} = 42$ J/K.mol

$S^\circ_{O2} = 205$ J/K.mol , $S^\circ_{H2O} = 70$ J/K.mol , $S^\circ_{SIH4} = 206$ J/K.mol

الحل

$\Delta S^o_r = \Sigma n\, S^\circ$ (Productes) $-$ $\Sigma n\, S^\circ$ (ReactantS)

$\Delta S^o_r = [\,(\,S^o_{SiO2} + 2\,S^o_{H2O}\,] - [\,S_{SIH4} + 2\,S_{O2}]$

$\Delta S^o_r = -\,434$ J/k.mol

س 1- 33: اذا علمت ان قيمة التغير في انتروبي التفاعل التالي تساوي 137 J/ k .mol

عند درجة حرارة 25 C وضغط 1 atm وان $S_{O2} = 205$ J/ k .mol ما قيمة S للاوزون



$2O_3 \rightarrow 3O_2$

الحل



$2\,O_3 \rightarrow 3O_2$

$\Delta S^o_r = \Sigma n\, S^\circ$ (Productes) $-$ $\Sigma n\, S^\circ$ (ReactantS)

$\Delta S^o_r = [\,3 \times S_{(O2)}\,] - [\,2\times S_{(O3)}\,]$

137 J/k .mol $= [\,3\times 205$ J/k.mol $] - [2\times S_{(O3)}\,]$

$2 \times S_{(O3)} =$ 615 J/k.mol - 137 J/k .mol

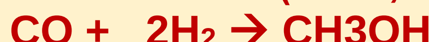
$S_{(O3)} =$ 239 J/k.mol

سؤال 1- 35

اذاعلمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO و H_2 وCH_3OH بوحدات KJ/mol

هي على التوالي

(-284 ,-286 , -727) احسب ΔH_r باستخدام قانون هيس للتفاعل الاتي :

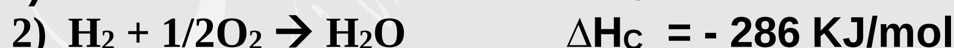


$CO + 2H_2 \rightarrow CH3OH$

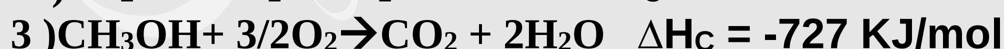
الحل / نكتب معادلات الاحتراق



1) $C\,O + 1/2\,O2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H_C = -\,284$ KJ/mol



2) $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H_C = -\,286$ KJ/mol



3) $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H_C = -727$ KJ/mol

المعادلة المطلوب انثالبي تفاعلها $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$

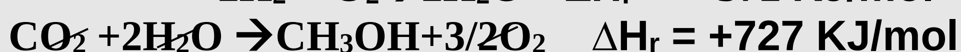
نجمع معادلة 1 مع مع معادلة رقم 2 بعد ضربها × 2 مع مقلوب معادلة 3



$CO + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H_r = -\,284$ KJ/mol



$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ $\Delta H_r = -\,572$ KJ/mol



$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + 3/2O_2$ $\Delta H_r = +727$ KJ/mol

بالجمع



$CO + 2H_2 \rightarrow CH3OH$ $\Delta H_r = -\,129$ KJ/mol

س 36 : جد درجة الحرارة التي ستصبح عندها التفاعلات التالية تلقائية اذا علمت ان قيم ΔS و ΔH لها

التفاعل A : $\Delta S = + 48\ J/K.mol\ ,\ \Delta H = +126\ KJ/mol$

التفاعل B : $\Delta S = - 105\ J/K.mol\ ,\ \Delta H = - 12\ KJ/mol$

الحل

التفاعل A :

$$\Delta S_r = +48\ J/K.mol \times \frac{1\ KJ}{1000\ J}$$

$$\Delta S_r = +0.048\ kJ/mol\ K$$

عند الاتزان $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$0 = +126 - (T \times +0.048)$$

$$T = 2625\ K$$

اذن درجة حرارة التفاعل التي يكون فيها تلقائيا يجب ان تكون اكبر من 2625 K

التفاعل B

$$\Delta S_r = -105\ J/K.mol \times \frac{1\ KJ}{1000\ J}$$

$$\Delta S_r = -0.105\ kJ/mol.\ mol$$

عند الاتزان $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$0 = -12 - (T \times -0.105)$$

$$T = 114.3\ K$$

اذن درجة الحرارة التي يجب ان يكون فيها التفاعل تلقائيا يجب ان تكون اقل من 114.3 K

لكي (تصبح $\Delta H > T\Delta S$ في علاقة كبس وتكون ΔG سالبة)

س1- 37 : من قيم ΔH و ΔS تنبأ باي التفاعلين التاليين يكون تلقائيا عند درجة 25 C و 1 atm ؟

التفاعل A $\Delta H = 11 kJ/mol$ $\Delta S = 30\ j/mol.K$

التفاعل B $\Delta H = 2 kJ/mol$ $\Delta S = 113\ j/mol.K$

اذا لم يكن كل من التفاعلين تلقائيا عند درجة 25 C و 1atm فباي درجة حرارية يكونا تلقائيين

الحل

التفاعل A :

$$T = t_c + 273$$

$$T = 25 + 273 = 298\ K$$

$$\Delta S_r = 30\ J/K.mol \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} = 0.03\ KJ/K.mol$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G_r = 11kJ - (298 \times 0.03) = +2.06kj$$

التفاعل غير تلقائي لان قيمة ΔG_r موجبة

ولايجاد درجة الحرارة التي يكون فيها التفاعل تلقائي نحسب درجة الحرارة التي تكون فيه = ΔG_r 0

$$0 = 11 - (T \times 0.03)$$

$$T = 366.7\ K$$

يصبح تلقائيا عند تسخينةالى درجة اكبر من 366.7k

التفاعل B

$$T = t_c + 273$$

$$= 25 + 273 = 298\ K$$

$$\Delta S_r^o\ KJ/K.mol = \Delta S_r^o\ J/K.mol \times \frac{1\ Kj}{1000\ j}$$

$$\Delta S_r^o = 113 \times \frac{1\ KJ}{1000\ J} = 0.113\ KJ/K.mol$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G = 2 - (298 \times 0.113) = -31.67 Kj/mol$ التفاعل تلقائي لان قيمة ΔG_r^o سالبة

س38-1 / التفاعل الاتي $CaCO_{3\,s} \rightarrow CaO_s + CO_{2\,g}$ غير تلقائي بالظروف الاعتيادية بيّن حسابياً بأي درجة حرارة يصبح عندها التفاعل تلقائي عند ($627\ C^\circ$ او $927\ C^\circ$) اذا علمت ان ΔH°_f للتفاعل تساوي $178.5\ KJ/mol$, $\Delta S_r^\circ = 160\ KJ/mol$

الحل:

نجد قيمة الطاقة الحرة عند درجة $627^\circ C$ باستخدام علاقة كبس

$$T = t\ c + 273$$
$$T = 627\ c + 273 = 900\ k$$
$$\Delta S^\circ_r = 160 J/mol \times 1/1000 = 0.16\ kj/mol$$
$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$\Delta G_r = 178.5 - 900 \times 0.16$$

$\Delta G_r = 34.5\ KJ/mol$ التفاعل غير تلقائي عند درجة $627^\circ\ C$

نجد قيمة الطاقة الحرة للتفاعل عند درجة $927^\circ C$

$$T = t\ c + 273$$
$$T = 927\ c + 273 = 1200\ k$$
$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$
$$\Delta G_r = 178.5 - 1200 \times 0.16$$

$\Delta G_r = -13.5\ KJ/mol$ التفاعل تلقائي عند درجة $927^\circ\ C$

س1- 39 : علل ما يأتي على ضوء علاقة كبس

1- عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية

الجواب : نحدد اشارات قيم الدوال الثرموداينميكية الثلاث

$\Delta G = -$ لان العملية تلقائية

$\Delta H = +$ لان العملية ماصة للحرارة

$\Delta S = +$ لان العملية يصاحبها زيادة في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (+) - (+)$$
$$= (+)\quad (-)$$

انصها الجليد تلقائي في الظروف الاعتيادية ΔG سالبة بسبب $\Delta H < T\Delta S$

2 - لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية

الجواب : نحدد اشارات الدوال الثرموداينميكية الثلاث

$\Delta G = +$ لان العملية غير تلقائية

$\Delta H = +$ لان عملية التحلل ماصة للحرارة

$\Delta S = +$ لان العملية يصاحبها زيادة في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= (+) - (+)$$

$$= (+) \quad (-)$$

تحلل الماء غير تلقائي ΔG موجبة بسبب $\Delta H > T\Delta S$

3 – يذوب غاز ثنائي اوكسيد الكبريت في الماء تلقائيا ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه

الحل : نحدد اشارات كل من الدوال الثرموداينميكية الثلاث

$\Delta G = -$ لان عملية الذوبان تلقائية

$\Delta H = -$ لان عملية الذوبان عملية الذوبان باعثة للحرارة

$\Delta S = -$ لان العملية يصاحبها نقصان في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= (-) - (-)$$

$$= (-) \quad (+)$$

عملية الذوبان تلقائية ΔG سالبة بسبب $\Delta H > T\Delta S$

4 - لاتتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية

الحل : نحدد اشارات الدوال الثرموداينميكية

$\Delta G = +$ لان العملية غير تلقائية

$\Delta H = +$ لان عملية التفكك ماصة للحرارة

$\Delta S = +$ لان العملية يصاحبها زيادة في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= (+) - (+)$$

$$= (+) \quad (-)$$

عملية التفكك غير تلقائية ΔG موجبة بسبب $\Delta H > T\Delta S$

5 - تفكك أوكسيد الزئبق II يكون تلقائي دائما عند درجات الحرارة العالية وليس بالظروف الاعتيادية ؟

الحل : نحدد اشارات الدوال الثرموداينميكية الثلاث في الظروف الاعتيادية

$\Delta G = +$ لان العملية غير تلقائية في الظروف الاعتيادية

$\Delta H = +$ لان العملية ماصة للحرارة تحتاج حرارة

$\Delta S = +$ لان العملية يصاحبها زيادة في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (+) - (+)$$
$$= (+) \quad (-)$$

التفكك غير تلقائي في الظروف الاعتيادية ΔG موجبة بسبب $\Delta H > T \Delta S$

اما بدرجات الحرارة العالية

- $\Delta G = -$ لان العملية تلقائية
- $\Delta H = +$ لان العملية ماصة للحرارة تحتاج حرارة
- $\Delta S = +$ لان العملية يصاحبها زيادة في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (+) - (+)$$
$$= (+) \quad (-)$$

التفكك تلقائي عند درجات الحرارة العالية ΔG سالبة فارتفاع درجات الحرارة سبب ان جعل قيمة $\Delta H < T \Delta S$

6 - لا ينجمد الماء تلقائيا بالظروف الاعتيادية

الحل : نحدد اشارات الدوال الثرموداينميكية

- $\Delta G = +$ لان العملية غير تلقائية بالظروف الاعتيادية
- $\Delta H = -$ لان عملية الانجماد باعثة للحرارة
- $\Delta S = -$ لان العملية يصاحبها نقصان في العشوائية

بتطبيق علاقة كبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$= (-) - (-)$$
$$= (-) \quad (+)$$

الانجماد غير تلقائي في الظروف الاعتيادية ΔG موجبة بسبب $\Delta H > T \Delta S$



اسئلة اثرائية حول الثرموداينمك

س 1 / تم حرق الميثان (M = 16 g / mol) حرقا تاما في الاوكسجين باعثا حرارة مقدارها 890 KJ / mol في الظروف القياسية 1- اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لهذا التفاعل
2 - احسب انثالبية احتراق 5 mol من غاز الميثان

س 2 / احسب درجة الحرارة التي تجعل التفاعل التالي تلقائيا



$CaCO_{3\,s} \rightarrow CaO_{\,s} + CO_{2\,g}$

إذا علمت أن ΔH = +178.3 kj/mol و ΔS = + 160 j/ k.mol لهذا التفاعل .

س 3 / ما هي الحالات التي يمكن من خلالها التعرف على لا تلقائية التفاعل في ضوء علاقة كبس ؟

س 4 / اذا اضيفت كتلة من معدن معين مقدارها 25 g عند درجة حرارة $90\ C^{\circ}$ الى 50 g من الماء عند درجة حرارة $25\ C^{\circ}$ فان درجة حرارة الماء ترتفع الى $30\ C^{\circ}$ فاذا علمت ان الحرارة النوعية للماء 4.2 J/ g . C احسب الحرارة النوعية للمعدن

س 5 / إذا كانت Δ G تساوي صفر فإن التفاعل يكون في حالة اتزان .. علل

س 6 / احسب كمية الحرارة المنبعثة عندما يتكون 400 Kg من الامونيا حسب التفاعل الغازي التالي عند ظروف ثابتة $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \quad \Delta H_r^{\circ} = -92\ KJ/mol$
(M_{NH_3}=17 g / mol)

س7 / يتسامى اليود تلقائياً عند درجات الحرارة الاعتيادية . فسر ذلك في ضوء علاقة كَبس ؟

س 8 / إذا علمت أن ΔH_f° لـ Fe_2O_3 = - 822 KJ/mol احسب حرارة احتراق الحديد في التفاعل $4Fe_{\,s} + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_{3\,s}$

س 9 / إحسب حرارة التفاعل $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$ إذا علمت أن حرارة احتراق الالمنيوم هي – 837.5 kJ/mol و إنثالبية تكوين أوكسد الحديد الثلاثي هي – 882 kj/ mol
ج = 793

س10 /يصحب ذوبان بعض المواد في الماء انخفاض درجة حرارة الإناء بينما يصحب ذوبان البعض الأخر انبعاث حرارة . علل

س11 / احسب حرارة احتراق 8 g من CH_4 (M = 16 g/mol) إذا علمت أن انثالبية تكوينه – 74 kj/mol وحرارة احتراق كل من الكربون والهيدروجين هي - 393.5 , – 285 مقدرة بـ kj/mol ج \ 444.75 -

س12 / زيادة درجة الحرارة للنظام تعتبر إحدى الوسائل لزيادة الانتروبية . علل .

س13 / قيمة ΔS سالبة لتفاعل فيه Δn سالبة . علل .

س14 / إذا كان التفاعل باعثاً للحرارة وتصاحبه زيادة في الانتروبية فأنه يجب أن يكون تلقائياً .
علل .

س15 / يتحول التفاعل $PbO_{2\,s} \rightarrow PbO_s + 1/2O_2$ الماص للحرارة من غير تلقائي في درجة الحرارة الاعتيادية إلى تلقائي في درجات الحرارة الاعلى . فسّر ذلك في ضوء علاقة كبس .

س 16 / تزداد عملية تبخر الماء بازدياد درجة الحرارة كيف تفسر ذلك في ضوء علاقة كبس .
علل

س17/ للتحول $H_2O_s \rightarrow H_2O_L$ وجد أن $\Delta H = 6$ kj/mol و $S = 22$j /k.mol
احسب ΔG في 250 K و 27 C° مرة أخرى . ثم بين في أي الدرجتين يكون تحول الجليد إلى سائل تلقائياً (على افتراض أن قيمتي ΔH و ΔS لا تتأثران بدرجة الحرارة) .
ج / 0.5 , 0.6 -

س 18/ في الربيع وعند الصباح نلاحظ تكوّن قطرات من الندى على أوراق الشجر . فسر ذلك في ضوء كَبس

س 19/ يتحول التفاعل من تلقائي إلى لا تلقائي عند التبريد فان إشارة ΔH ...... و ΔS .....
و ΔG .....

س 20 / بيّن وفق المعلومات آلاتية هل يمكن إنتاج CO_2 في التفاعل
$2CO \rightarrow CO_2 + C$ ولماذا ؟
$\Delta G^\circ_f CO = - 137$ KJ/ mol , $\Delta G^\circ_f CO_2 = - 394$ kj/ mol ج \ يمكن

س 21 /على ضوء التفاعل $2C_2H_5OH + 13/2\ O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O \quad \Delta H_r^\circ = - 2752$
KJ/mol ما مقدار الارتفاع في درجة حرارة 1 kg من الماء (حرارته النوعية = 4.2 J/ g.c°) موضوع في مسعر حراري تم فيه حرق 0.92 g من الايثانول (M = 46 g/mol)

س22/ وجد ان k_p للتفاعل الغازي $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ يساوي 5.6×10^{35} احسب
$\Delta G^\circ_f COCl_2$ علما ان $\Delta G^\circ_f CO = - 137$ KJ/ mol

س 23 : ما هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة من الحديد من C° 40 إلى
80 C علماً بأن السعة الحرارية لكتلة الحديد هي 222 J / C ؟ ج : 8880 J

س24 : تم تبريد 50 g من الماء من 40 C° الى 20 C° احسب كمية الحرارة المفقودة علما ان الحرارة النوعية للماء 4.2 J/g . c° ج : 4200 J -

س25 : قطعة من الحديد كتلتها 6 g سخنت من 20 C الى 120 C . فاذا اضيفت نفس كمية الحرارة الممتصة الى 6 g من الالمنيوم عند 20 C . احسب درجة حرارة الالمنيوم النهائية ثم بين ايهما يسخن اكثر؟ (استعن بالجدول 1-1 ص 9)

س 26 / تم تفاعل كيميائي في مسعر حراري فانبعثت حرارة مقدارها 10500 J وقد سبب ارتفاعا في حرارة المسعر الى 26.13 C° فاذا علمت ان السعة الحرارية للنظام = 26.6KJ / C° احسب درجة حرارة المسعر الابتدائية (ج / 25.735 ° C)

س 27 / وضعت كمية من الميثانول مقدارها 3.2 g داخل حجرة احتراق المسعر الحراري مع كمية من غاز الاوكسجين وملئ الفراغ بين حجرة الاحتراق وجدار وعاء المسعر بكمية من الماء مقدارها 300g عند درجة 25 C° صعق المزيج بتيار كهربائي وقيست درجة الحرارة بعد انتهاء التفاعل بشكل كامل فوجد ان درجة حرارة الماء = 32.2 C° احسب كمية الحرارة المرافقة لاحتراق مول واحد من الميثانول(M 32g/mol)
(ج/ KJ / mol 90.720 -)

س28 / اذا علمت ان حرارة احتراق مول واحد من الايثانول (M = 46 g/mol) تساوي 1376 KJ . فما مقدار الارتفاع في درجة حرارة 1kg من الماء (حرارته النوعية = 4.2 J/g.c) موضوع في مسعر حراري تم فيه حرق 0.92 g منه ج / 6.5 C °

س29 / تم حرق عينة من لا فلز كتلتها 8 g في مسعر حراري يحتوي على 2 K g من الماء (الحرارة النوعية للماء 4.2 J / k. c°) وكان الارتفاع في درجة الحرارة 8.5 C ° احسب الكتلة المولية لهذا العنصر . اذا علمت ان الحرارة التي يبعثها احتراق مول واحد منه تساوي 285600 J ج / 32

س30 / احسب حرارة احتراق الميثان من $\Delta H = -1780.7kj$ $2CH_4 + 4O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$

س31 / اذا علمت ان انثالبي انجماد الماء النقي 6 KJ/ mol - احسب انثالبي انصهار الماء

س32 / اذا علمت ان الحرارة الممتصة لمول واحد من الماء السائل لتحويله الى بخار = 44 KJ / mol احسب الحرارة المنبعثة لتكثيف 4 مولات من بخار الماء.

س33 / احسب حرارة احتراق الإيثان من حرارة احتراق كل من الكربون والهيدروجين وحرارة تكوين الإيثان والتي تساوي على الترتيب (393.5- , 285 -, 85-) مقدرة بـ kj/ mol.

س34/ احسب $\Delta\, \dot{H}_f$ لـ NO_2 إذا علمت أن $\Delta\, Hc^\circ$ لـ N_2 و NO هي 180 , 57kj/ mol- على الترتيب kj/ mol ج / 33

س35 / إذا علمت أن حرارة إحتراق الايثان C_2H_6 تساوي 1560 kj/mol – وحرارة إحتراق الاثلين C_2H_4 تساوي 1430 kj/ mol - وأن $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O \quad \Delta\, {}^\circ Hr = 286$ kj/ mol احسب حرارة التفاعل $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$

س36/ إذا علمت أن حرارة احتراق كل من غاز CO و H_2 و سائل الميثانول هي - , 727- 284- , 286 مقدرة بـ kj/ mol احسب حرارة التفاعل $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ ج / 129-

س37/ احسب إنثالبية تفكك SnO من انثالبية احتراق كل من

$Sn_{\,s} + O_2 \rightarrow SnO_{2\,s} \quad \Delta\, {}^\circ Hc = -580.8$ kj/mol

$SnO_{\,s} + 1/\,2O_2 \rightarrow SnO_{2\,s} = \Delta\, {}^\circ Hc = -\ 294.8$ kj/mol ج / 286+

س38/ احسب إنثالبية تكوين اوكسيد الحديديك من حرارة التفاعلين الاتيين

$2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2 \quad \Delta\, \dot{H}_r = 3352$ kj

$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3 \quad \Delta\, \dot{H}_r = -847$ kj ج/ 829–

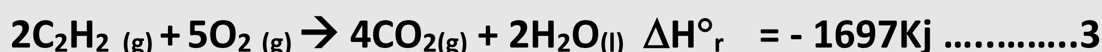
س39/ احسب إنثالبية تحول مول واحد من الكبريت ألمعيني إلى الكبريت ألمنشوري إذا علمت أن حرارة احتراق كل من الكبريت ألمعيني والمنشوري هي 295 kj/ mol - , 296- على التوالي ج / + 1

س40/ إذا علمت أن حرارة احتراق البيوتان C_4H_{10} تساوي 2878.5 kj/mol - عندما يعطي CO_2 وبخار الماء ولكنها تساوي 3098.5kj/mol – عندما يعطي CO_2 والماء السائل احسب حرارة تبخر الماء ج / 44

س41 / احسب حرارة التكوين القياسية للاستلين $C_2\, H_2$ من عناصره الاساسية اذا اعطيت المعادلات الحرارية التالية


$C_{\,(graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}\ \Delta H^\circ_r = -\ 394$ KJ 1


$H_{2\,(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}\ \Delta H^\circ_r = -\ 286$ KJ 2


$2C_2H_{2\,(g)} + 5O_{2\,(g)} \rightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}\ \Delta H^\circ_r = -\ 1697$ Kj 3

ج / 225.5 kJ / mol

س42 : على ضوء المعلومات المبينة ادناه احسب انثالبي التفاعل المعبرعنه في المعادلة الثانية


1.......... $C_2H_6 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3H_2O$ $\Delta H°_r$ = - 1560 KJ


2.............. $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ $\Delta H°_r$ = ???? KJ


3....................... $H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H°_r$ = - 286 KJ

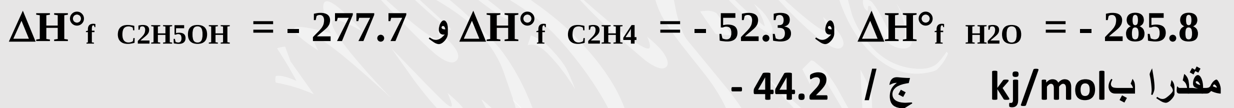

4 .... $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ $\Delta H°_r$ = - 156 KJ

الجواب : -1430 KJ

س 43 / يحترق البروبان C_3H_8 (M = 44 g/ mol) حرقا تاما في الهواء وتنطلق منه حرارة مقدارها 2219 KJ/mol . اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية . ما مقدار الحرارة الناتجة من حرق 100 g من الغاز

ج / 5037.13 -

س 44 / باستخدام قانون هيس احسب حرارة التفاعل $C_2H_{4\,g} + H_2O_L \rightarrow C_2H_5OH_L$ اذا علمت ان


$\Delta H°_{f\ C2H5OH}$ = - 277.7 و $\Delta H°_{f\ C2H4}$ = - 52.3 و $\Delta H°_{f\ H2O}$ = - 285.8

مقدرا بـkj/mol ج / 44.2 -

س 45 : عند تكوين 1.6 g من غاز الميثان CH_4 (M = 16 g/ mol) من عناصره الاساسية تحررت طاقة مقدارها 7.5 KJ وعند الظروف القياسية . احسب انثالبي التكوين للميثان . ج / -75 kj/ mol

س 46 : اذا علمت ان انثالبي تكوين $CaCl_2$ (M = 111 g/ mol) تساوي 795 kj/ mol – احسب الطاقة المتحررة نتيجة تكوين 22.2 g منه ومن عناصره الاولية وتحت الظروف القياسية . ج / 159 KJ –

س 47 / يجري تفاعل الثرميت الذي يتضمن الالمنيوم واوكسيد الحديد (III) كالاتي

$2Al_{(s)} + Fe_2O_{3\,(S)} \rightarrow Al_2O_{3\,(s)} + 2Fe_{(l)}$ $\Delta H°_r$ = - 824 KJ اذا علمت ان

$\Delta H°_{f\,(Al2O3)}$ = -1670KJ/ mol , $\Delta H°_{f\,(Fe2O3)}$ = - 822KJ/mol , احسب انثالبي التكوين للحديد السائل ج : 12 KJ / mol

س48 : احسب حرارة التكوين القياسية للاستلين C_2H_2 من عناصره الاساسية اذا علمت ان حرارة احتراق كل من الكرافيت والهيدروجين والاستلين مقدرة بـ KJ / mol هي 394 - , 286 - , 1301 - وعلى الترتيب ج : + 227 kJ/mol

س 49 : احسب $\Delta H°_f$ لغاز CO اذا علمت ان حرارة تفككك CO_2 هي 394 KJ/mol + وان حرارة التفاعل $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H°_r$ = - 283 KJ ج / 111-

س50 / عند حرق 1.6 g من الميثان (M = 16 g/ mol) انبعثت حرارة مقدارها 89.015 kj احسب $\Delta H°_f$ للميثان علماً أن $\Delta H°_f$ لكل من H_2O و CO_2 وعلى التوالي – 393.5 , -286 KJ/mol

ج / 75.35 -

س 51/ إذا علمت أن $\Delta H°_f$ لكل من الايثانال والماء و ثنائي أوكسيد الكربون هي وعلى الترتيب -393.5 , -286 , - 194 kj/mol

احسب حرارة التفاعل $C_2H_5OH + 1/2O_2 \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}H + H_2O$ من حرارة التفاعل

$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ $\Delta H°_r$ = - 1366 kj ج / 201 -

س 52 : اشرح بوضوح

1 – كيف تتغير انتروبي النظام عند تسخين سلك من النحاس من 25 C الى 80 C

2 – تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي اكبر او اصغر من الصفر للتفاعل $NH_{3\,g} + HCl_{\,g} \rightarrow NH_4Cl_{\,S}$

3 – كيف تتغير انتروبي النظام عند اذابة كمية من حامض الهيدروكلوريك في الماء

4 – هل يصاحب جميع العمليات التلقائية زيادة في الانتروبي ؟ ولماذا ؟

س 53 / احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل التالي عند الظروف القياسية(1 atm , 25C) ثم بين هل يحدث التفاعل تلقائيا ام لا يحدث $CH_{4\,(g)} + 4O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{\,L}$ اذا علمت ان $\Delta G°_f$ لكل من CH_4 , CO_2 , H_2O وعلى الترتيب تساوي - , 237 KJ/ mol- 394KJ/mol , - 51 KJ/ mol

ج / 817 KJ/ mol -

س 54 / اذا علمت ان الطاقة الحرة القياسية التي تصاحب التفاعل التالي تساوي 6496 KJ/ mol – وان $\Delta G°_f$ لكل من H_2O , CO_2 تساوي وعلى الترتيب - , 237 KJ/ mol- 394KJ/mol احسب $\Delta G°_{f\ C_6H_6}$.

$2C_6H_{6\,L} + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O_{\,L}$ ج / +173KJ/ mol

س 55/ للتفاعل الغازي $CO_2 + H_2$ → $H_2O + CO$ وبالاستعانة بالمعلومات في الجدول المرفق

احسب $\Delta S_r°$ و $\Delta H_r°$ ثم بين هل يجري االتفاعل تلقائيا

°S J/K.mol	$\Delta G_f°$ KJ/ mol	المادة
189	- 228	H_2O
198	- 137	CO
131	0	H_2
214	- 394	CO_2

$\Delta H_r° = - 41.561$, $\Delta S_r° = - 0.042$ والتفاعل تلقائي

س 56 : التفاعل التالي $CO_{2\,g} + C_s$ → $2\,CO_g$ احسب انتروبي غاز CO_2 من المعلومات الآتية ، مبينا هل ان التفاعل تلقائي ؟ ماصا للحرارة ام باعثا للحرارة

S° J/ K.mol	$\Delta H°_f$ kj / mol	$\Delta G°_f$ kj / mol	المادة
198	- 110.5	- 137.3	CO
?	- 393	- 394.4	CO_2
6	0	0	C

الجواب : 213 J/ K.mol التفاعل تلقائي وباعث للحرارة

س 57 : احسب ΔS_{fus} بوحدات J/ K mol لانصهار الجليد عندما يكون في حالة توازن مع سائله علماً أن ΔH_{fus} = 6 KJ/ mol . ج / 22 J/ K mol

س 58 / إذا علمت أن ΔH_{vap} البنزين هي 31.14 KJ/ mol وان ΔS يساوي 88.2 j/ mol .k . فاحسب درجة غليانه عند الاتزان مع سائله ج / 80 C

س 59 : تبخر الماء لا يحدث تلقائيا على ضوء علاقة كبس إذا كانت................

$\Delta ST > \Delta H$, $\Delta ST < \Delta H$, $\Delta ST = \Delta H$

س 60 : التفاعل الغازي N_2O_4 → $2NO_2$ بين في ضوء علاقة كبس هل يحصل هذا التفاعل في درجات حرارة عالية أم واطئة ج / واطئة

س 61 : ما مقدار الحرارة التي تصاحب تحول 15 غرام من الماء من $-5\ C°$ الى $25\ C°$ اذا علمت ان انثالبي الانصهار تساوي 6 Kj/ mol وان الحرارة النوعية للجليد تساوي 2 J / g , C° وللماء 4.2 J/ g . C° الجواب / 6725 J

إذا أرَادَ اللهُ عبداً ، حظر عليه العلم



2020

الفصل الثاني

الاتزان الكيميائي

الفرع الأحيائي

2-1: التفاعلات الانعكاسية والتفاعلات غير الانعكاسية

تنقسم التفاعلات الكيميائية حسب اتجاه تفاعلها الى :

اولا : التفاعلات غير الانعكاسية (تامة):

هي التفاعلات التي يتم فيها استهلاك تام لاحد او جميع المواد المتفاعلة ولا يكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها القدرة ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ويؤشر لها بسهم واحد .مثل



$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$



$$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

ثانيا : التفاعلات الانعكاسية (غير تامة):

هي تفاعلات تحدث باتجاهين متعاكسين بظروف التفاعل نفسها حيث يتم فيها تحول المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل ثم تميل النواتج للتفاعل مع بعضها وتكوين المواد التي تكونت منها مرة اخرى ويؤشر ذلك بسهمين متعاكسين $\rightleftharpoons$.

مثل



$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ تفاعل كيميائي انعكاسي



$CaCO_{3\,s} \rightleftharpoons CaO_{\,s} + CO_{2\,g}$ (في نظام مغلق)



$H_2O_{(L)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$ تغير فيزيائي انعكاسي (في نظام مغلق)

2-2: التفاعلات الانعكاسية وحالة التوازن

أصطلح على التفاعل الذي يتم من اليسار نحو اليمين بالتفاعل الامامي واصطلح على التفاعل الذي يتم من اليمن نحو اليسار بالتفاعل الخلفي . في بدء التفاعل الانعكاسي يكون التفاعل الامامي سريعا لتكوين النواتج. وعند زيادة تركيز النواتج تبدأ النواتج بالتفاعل مع بعضها لتكوين المتفاعلات، وهكذا يستمر التفاعل باتجاهين متعاكسين الى ان يصل الى حالة معينة تصبح فيها سرعة التفاعل الامامي R_f تساوي سرعة التفاعل الخلفي R_b و تسمى هذه الحالة بحالة الاتزان .

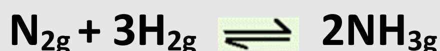
2-3: التفاعلات الانعكاسية المتجانســـــة وغير المتجانسة

التفاعلات الانعكاسية المتجانســـــة :

هي التفاعلات التي تكون فيها جميع المواد المتفاعلة والناتجة من طور واحد كأن تكون جميعها غازات أو سوائل أو صلبة .



$$CH_3COOH_L + C_2H_5OH_L \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5\,L} + H_2O_L$$



$$N_{2g} + 3H_{2g} \rightleftharpoons 2NH_{3g}$$



$$Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$

التفاعلات الانعكاسية غير المتجانســـــة :

هي التفاعلات التي تكون موادها المتفاعلة والناتجة بأكثر من طور . مثل.



$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$



$$2Hg_L + O_{2\,g} \rightleftharpoons 2HgO_s$$

الاتزان الكيميائي

هو حالة اتزان ديناميكي يصل اليها التفاعل الانعكاسي عندما تصبح سرعة التفاعل بكلا الاتجاهين متساوية فتكون تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة دون تغير مالم يحدث تغيير على ظروف التفاعل لذا يبدو التفاعل في تلك الحالة قد توقف .

سؤال : علل ما يأتي :

1- حالة الاتزان في التفاعلات الانعكاسية حالة ديناميكية غير متوقفة .

ج/ لان التفاعل مستمر وفي كلا الاتجاهين(الامامي والخلفي) بالمقدرة والسرعة نفسها ، أي في الوقت الذي يكون تفاعل أمامي يكون هناك وفي الوقت نفسه تفاعل عكسي .

2- تظهر التفاعلات الانعكاسية التي تصل الى حالة الاتزان كأنها متوقفة .

ج / لان حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي حركي وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن) اي ان التفاعل مستمر وفي كلا الاتجاهين بالمقدرة والسرعة نفسها.

3- تتوقف بعض التفاعلات تماماً , بينما تظهر أخرى وكأنها متوقفة.

ج/ تتوقف بعض التفاعلات لأنها تفاعلات غير انعكاسية تحدث باتجاه واحد لتكوين النواتج وتستمر إلى أن يتم استهلاك تركيز إحدى أو جميع المواد ولا تميل النواتج للتفاعل ثانية .

أما التي تظهر وكأنها متوقفة لأنها تفاعلات انعكاسية تحدث باتجاهين اتجاه امامي واخر خلفي وتصل إلى حالة توازن ديناميكي تصبح فيه سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي .

2-4: حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة

وجد عمليا إن لكل تفاعل انعكاسي حالة اتزان خاصة به. والتي توجد بها علاقة محددة بين تراكيز المواد الناتجة من التفاعل والداخلة في التفاعل .

حيث يتصف التفاعل الانعكاسي المتزن بأن :

اولا : معدل سرعة التفاعل الامامي = معدل سرعة التفاعل الخلفي

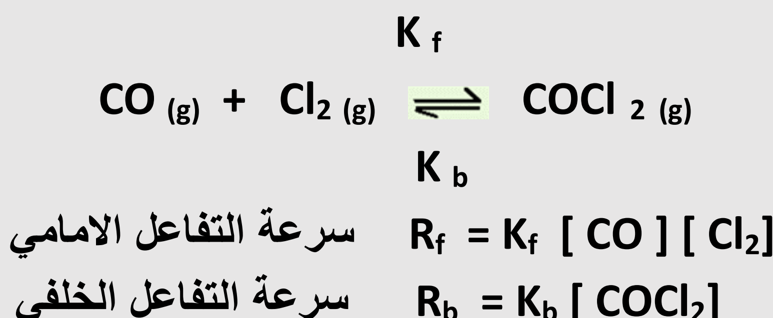
ثانيا : تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند الاتزان تراكيز ثابتة ما لم يحدث تغير على الظروف التي يتم عندها التفاعل .

ويطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل الكيميائي وتراكيز المواد قانون فعل الكتلة

قانون فعل الكتلة

عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعلات الكيميائية في أي اتجاه كان تتناسب طردياً مع حاصل ضرب التراكيز الفعّالة للمواد المتفاعلة كل منها مرفوع إلى أُس يساوي عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الموزونة .

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعل التالي فإن :



$$CO_{(g)} + Cl_{2\,(g)} \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} COCl_{2\,(g)}$$

سرعة التفاعل الامامي $R_f = K_f\ [CO]\ [Cl_2]$

سرعة التفاعل الخلفي $R_b = K_b\ [COCl_2]$

5-2: ثابت الاتزان K eq

لو اخذنا التفاعل الانعكاسي المتزن $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

K_f



$$2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$$

K_b

$R_f = K_f\ [NH_3]^2$ و $R_b = K_b\ [H_2]^3\ [N_2]$

وحيث أن $R_f = R_b$

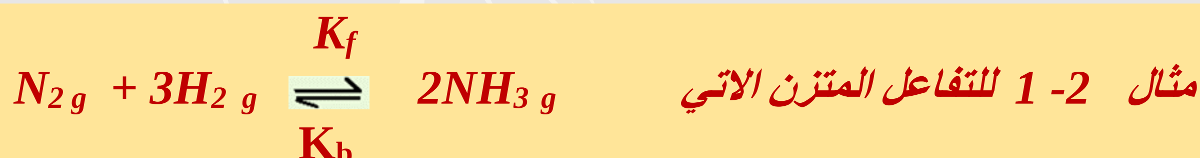
إذن $K_f\ [NH_3]^2 = K_b\ [H_2]^3\ [N_2]$

وبالترتيب نحصل

$$\frac{K_f}{K_b} = \frac{[H_2]^3\ [N_2]}{[NH_3]^2}$$

العلاقة بين ثابت الاتزان K_{eq} وثابتي سرعتي التفاعل الامامي والتفاعل الخلفي

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b}$$



مثال 2- 1 للتفاعل المتزن الاتي $N_{2\,g} + 3H_{2\,g} \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3\,g}$

وجد ان ثابت سرعة التفاعل الامامي K_f يساوي 0.11 وثابت سرعة التفاعل الخلفي K_b يساوي 0.05 احسب ثابت الاتزان للتفاعل .

الحل

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b} = \frac{0.11}{0.05} = 2.2$$

تمرين 2 – 1
تفاعل ما ثابت اتزانه k_{eq} يساوي 4.24 وان ثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b = 0.02 احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f

الحل

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b}$$

$$4.24 = \frac{K_f}{0.02}$$

$$K_f = 0.0848$$

وعند قياس التراكيز بالمولارية فان **K eq** يرمز لها **K_C** ويعرف بثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية .

ثابت الاتزان K c :

هو حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة إلى حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة عندالتوازن كل منها مرفوع إلى أس يساوي عدد المولات التي تظهر فيه تلك المادة في المعادلة الموزونة. وهو قيمة ثابتة بثبوت درجة الحرارة .

وعند ما تقاس المواد الغازية بدلالة ضغوطها الجزئية يرمز لثابت اتزانها بالرمز K_P ، ويعرف بثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية .

ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p

هو حاصل ضرب الضغوط الجزئية للغازات الناتجة إلى حاصل ضرب الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة عند الاتزان كل منها مرفوع إلى أس يساوي عدد المولات التي تظهر فيه تلك المادة في المعادلة المتوازنة، وهو قيمة ثابتة بثبوت درجة الحرارة .

مثال خارجي /عبر عن ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعل الغازي	مثال خارجي / يمكن التعبيرعن ثابت التوازن بدلالة الضغوط الجزئية .علل
$2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$  **الحل** $K_p = \dfrac{P_{H2}\ P_{Br}}{P^2_{HBr}}$	**الجواب** لانه يمكن التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي والذي من السهل قياسه اكثر من قياس تركيزه المولاري.

ملاحظة

عند التعبير عن ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p للتفاعلات غير المتجانسة ، تحذف المواد الصلبة والسائلة النقية عند الكتابة لان تركيزها يبقى ثابتا مهما تغيرت كمياتها حتى وان تغير الحجم ، لان النسبة بين كميتها الى الحجم تبقى ثابتة .

كيفية التعبير عن ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية K_c

ناخذ المثال التالي $3A_g + B_g + F_L \rightleftharpoons 2C_g + 1/2\ D_s$



دائما نكتب العلاقة على ضوء المعادلة المكتوبة حيث نكتب حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة (التي تقع يمين السهمين المتعاكسين) في البسط ونعبر عنها بالرمز [ ] بينما نكتب حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة (التي تقع يسار السهمين) في المقام. اما الاسس التي تظهر اعلى التراكيز [ ] فتمثل مولات كل مادة في معادلة الاتزان . كما موضح ادناه.

$$K_C = \frac{[C]^2}{[A]^3[B]}$$

لاحظ لقد اهملنا كتابة تراكيز كل من المادة F السائلة وتركيز المادة D الصلبة كون تركيزيهما ثابتا لا يتغير عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان .

ملاحظات : عند التعبير عن ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية :
1 – اذا تضمنت المعادلة محلول aq ومادة في حالتها الغازية ومادة سائلة نقية L نهمل المادة السائلة .
2 – اذا تضمنت المعادلة مواد بشكل محاليل aq وغازات g فنكتب تراكيزها ولا نهمل اي مادة منها .
3 – اذا تضمنت المعادلة مواد جميعها بشكل سائل L فنكتب تراكيزها جميعا في علاقة ثابت الاتزان .
4 - اذا تضمنت المعادلة مواد بشكل غازات ومواد سائلة L نهمل تركيز المادة السائلة .

مثال 2 – 2

اكتب ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية بدلالة التراكيز المولارية

1) $2HBr_{g} \rightleftharpoons H_{2\,g} + Br_{2\,g}$

2) $NO_2^-{}_{eq} + H_2O_{L} \rightleftharpoons HNO_{2eq} + OH^-{}_{eq}$

3) $CaCO_{3\,S} + 2HCl_{eq} \rightleftharpoons CO_{2\,g} + H_2O_{L} + CaCl_{2\,eq}$

الحل

$K_c = \dfrac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2}$	$K_c = \dfrac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]}$	$K_c = \dfrac{[CO_2][CaCl_2]}{[HCl]^2}$

كيفية التعبير عن ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p

نكتب العلاقة على ضوء المعادلة المكتوبة حيث نكتب حاصل ضرب الضغوط الجزئية للغازات (التي تقع يمين السهمين المتعاكسين) في البسط بينما نكتب حاصل ضرب الضغوط الجزئية للغازات المتفاعلة (التي تقع يسار السهمين) في المقام. اما الاسس التي تظهر اعلى الضغوط فتمثل عدد المولات التي تقع امام كل مادة في معادلة الاتزان الموزونة . كما موضح ادناه

سؤال خارجي / عبر عن ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p للتفاعلات التالية


1 – $N_{2\,g} + 3H_{2\,g} \rightleftharpoons 2NH_{3\,g}$


2 - $CaCO_{3\,s} \rightleftharpoons CaO_{\,s} + CO_{2\,g}$

الحل

(1) $K_p = \dfrac{P^2_{NH3}}{P_{N2}\ P^3_{H2}}$,   (2) $K_p = P_{CO2}$

مثال 2-3

اكتب ثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعلات التالية :


1...................... $3H_{2\ g} + N_{2\ g} \rightleftharpoons 2NH_{3\ g}$


2....................... $2Hg_{\ L} + O_{2\,g} \rightleftharpoons 2HgO_{\ s}$

الحل

(2) $K_P = \dfrac{1}{P_{O2}}$ (1) $K_P = \dfrac{P^2_{NH3}}{P^3_{H2} \cdot P_{N2}}$

2-6: حساب ثابت الاتزان K_{eq}

- قبل البدء بحل المسائل المتعلقة بحساب ثابت الاتزان لا بد من ملاحظة النقاط الاتية :

1- إذا كان حجم إناء التفاعل هو لتر واحد او اقل او اكثر من لتر فان

$$M = \frac{n\ mol}{V\ L}$$

(ويمكن اعتبار عدد المولات تمثل التركيز المولاري اذا كان حجم الاناء يساوي لتر)

2 - و خلاف ما ورد في النقطة (1) نفرض حجم الاناء (V) ثم نجد قيمته او يختزل عند اجراء الحسابات

3- عندما تعطى كميات المواد بالغرامات لابد من تحويلها إلى التركيز المولاري عن طريق العلاقة :

$$M \text{ (رمز المولارية)} = \frac{m}{V_L \times M \text{ (رمز الكتلة المولية)}}$$

4 ـ تراكيز المواد المعطاة في السؤال لا تتغير اعتماداً على عدد مولاتها التي تظهر امامها في المعادلة الموزونة سواء كان ذلك قبل التفاعل أو عند الاتزان .

كيفية حل المسائل

الحالة الاولى :

تعطى تراكيز مولارية او ضغوط جزئية للمواد الناتجة والمتفاعلة عند الاتزان ويطلب k_c او k_p وقد يطلب تركيز او ضغط جزئي لاحد المواد عند الاتزان ويعطي k_c او k_p

تمرين 2– 3

جد قيمة k_{eq} للتفاعل التالي عند درجة 100 C اذا $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

علمت ان التراكيز لمواد التفاعل عند حصول حالة الاتزان هي كالاتي

$[N_2O_4] = 0.002$ M , $[NO_2] = 0.017$ M

الحل :

$$K_{eq} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \Rightarrow K_{eq} = \frac{[0.002]}{[0.017]^2} = 6.92$$

مثال 2 – 4

جد قيمة K_{eq} للتفاعل الاتي $C_2H_{2\,g} + 3\,H_{2\,g} \rightleftharpoons 2\,CH_{4\,g}$ اذا علمت ان التراكيز في درجة حرارة معينة عند حصول الاتزان هي $[C_2H_2] = 0.05$ M , ,

$[CH_4] = 0.02$M $[H_2] = 0.143$ M

الحل

طالما التراكيز بالمولارية فيمكن كتابة K_{eq} بدلالة K_C

$$K_C = \frac{[C_2H_2]\,[H_2]^3}{[CH_4]^2} = \frac{[0.05]\,[0.143]^3}{[0.02]^2} = 0.37$$

سؤال خارجي / التفاعل الغازي $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ في حالة اتزان ما هو التركيز الذي يجب أن يكون عليه غاز الأوكسجين لكي يكون تركيز ثنائي أوكسيد النتروجين مساويا إلى تركيز أوكسيد النتروز ؟ علما أن $K_C = 5 \times 10^5$

الحل/

عند الاتزان $\alpha = [NO] = [NO_2]$



$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

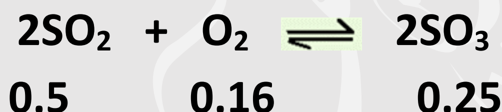
α α

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 [O_2]} \Longrightarrow 5 \times 10^5 = \frac{1}{[O_2]}$$

$$[O_2] = 2 \times 10^{-6}\ M$$

سؤال خارجي / التفاعل الغازي $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ وجد أن الضغوط الجزئية عند الاتزان للغازات SO_2 و SO_3 و O_2 هي وعلى الترتيب ,0.5atm 0.25 atm , 0.16 atm احسب K_P

الحل



$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

0.5 0.16 0.25

الضغوط الجزئية عند الاتزان

$$K_P = \frac{P^2_{SO3}}{P^2_{SO2}\ P_{O2}} \Longrightarrow K_P = \frac{[0.25]^2}{[0.5]^2 \times [0.16]} = 1.56$$

الحالة الثانية :

تعطى تراكيز مولارية او ضغوط جزئية ابتدائية للمواد المتفاعلة فقط وتكون قيمة ثابت الاتزان معلومة والمطلوب تراكيزها او ضغوطها عند التوازن .

ملاحظـــــات

1- ان أي تفاعل انعكاسي يمر بثلاث مراحل للوصول الى حالة الاتزان كما هو موضح في المخطط الاتي

$2HI$ ⇌	I_2 +	H_2	
0	2	2	تراكيز او ضغوط ابتدائية (قبل بدء التفاعل)
+2X	- X	- X -	التغير في التراكيز او الضغوط عند بدء التفاعل
2X	2 – X	2-X	تراكيز او ضغوط عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان

المخطط أعلاه عبارة عن فرضية تكتب مع حل السؤال حيث تتضمن مراحل ثلاثة و هي :

مرحلة التراكيزاو الضغوط الابتدائية:

و تأتي عادة في المسألة بتعبير وضع , أدخل , سخن , تفاعل , مزج

مرحلة التغير الحاصل بالتراكيز او الضغوط الجزئية عند بدء التفاعل:

وعادة يأتي في المسائل بصيغ مختلفة مثلا المستهلك , المتفاعل , المنحل , المتفكك , مقدار الانخفاض , ازداد بمقدار وغيرها من العبارات التي نفهم منها تغير في التركيز الابتدائي .

مرحلة وصول التفاعل الى حالة التوازن (عند الاتزان) :

وتأتي في المسائل بصيغ مثلا عند حالة الاتزان , وجد ان المتبقي , الاناء يحتوي على ... , خليط الاتزان

2- لإيجاد مقدار التغير (X) نصيغ علاقة رياضية نربط فيها (X) في المخطط والمعلوم في السؤال وهذا الربط يكون إما عن طريق المرحلة الثانية مقدار التغير(X) أو عن طريق المرحلة الثالثة حالة التوازن أو عن طريق علاقة ثابت التوازن.

3- ان الاشارة السالبة تعني استهلاك في التركيزاو الضغوط بينما الاشارة الموجبة تعني تكوين تراكيز .. باعتبار ان التفاعل امامي باتجاه النواتج . وهذه الحالة تنطبق على جميع المسائل التي يكون فيها التركيز او الضغط الابتدائي للمواد الناتجة يساوي صفر مولاري .

مثال 2 – 6

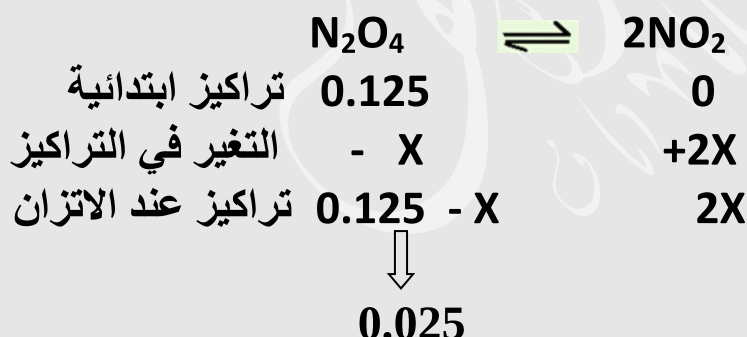
في احد التجارب العملية ادخل 0.625 mole من غاز N_2O_4 في وعاء سعته 5 L فتفكك الغاز حسب التفاعل التالي وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل حالة الاتزان وجد ان تركيز N_2O_4 المتبقي يساوي 0.025 mol/ L احسب K_c لهذا التفاعل



$$N_2O_{4\,g} \rightleftharpoons 2NO_{2\,g}$$

الحل

$$M = \frac{n}{V} = \frac{0.625\ mol}{5\ L} = 0.125\ mol/L$$



	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
تراكيز ابتدائية	0.125		0
التغير في التراكيز	- X		+2X
تراكيز عند الاتزان	0.125 - X		2X
	⇩ 0.025		

$$0.125 - X = 0.025$$

$$X = 0.1\ mol/L$$

$$[NO_2] = 2 \times 0.1 = 0.2\ mol/L$$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{[0.2]^2}{0.025} = 1.6$$

تمرين 2 – 4

للتفاعل الاتي $H_{2\,g} + Br_{2\,g} \rightleftharpoons 2HBr_{g}$ وضع في اناء حجمه لتر واحد 0.4 mole من كل من H_2 و Br_2 بدرجة حرارة $425\ C^o$ احسب تراكيز المواد التي تكون خليط الاتزان اذا علمت ان ثابت الاتزان K_C يساوي 0.25

الحل

	$H_{2\,g}$ +	$Br_{2\,g}$ ⇌	$2HBr_{g}$
التراكيز الابتدائية	0.4	0.4	0.0
التغير في التراكيز	- X	- X	+2X
التراكيز عند الاتزان	0.4 - X	0.4 – X	2X

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \qquad 0.25 = \frac{(2X)^2}{(0.4 - X)^2}$$

وبجذر طرفي المعادلة وحلها نحصل على قيمة X

$X = 0.08\ mol / L$

وبتعويض قيمة X نحصل تراكيز الاتزان

$[HBr] = 0.16\ mol/ L$

$[H_2] = [Br_2] = 0.32\ mol/ L$



مثال 2 – 5

في التفاعل الغازي الاتي $H_{2\,g} + I_{2\,g} \rightleftharpoons 2HI_{g}$ خلط 0.5 mole من H_2 و 0.5 mole من I_2 في وعاء حجمه لتر وعند درجة 450 C وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد ان ثابت الاتزان لهذا التفاعل يساوي 5.29 احسب تراكيز المواد التي تمثل مزيج الاتزان .

$\sqrt{5.29}$ = 2.3

$$[H_2] = [I_2] = \frac{0.5\ \text{mole}}{1\ \text{L}} = 0.5\ \text{mole/L}$$

	$H_{2\,g}$	$+ I_{2\,g}$	$\rightleftharpoons$	$2HI_{g}$
التراكيز الابتدائية	0.5	0.5		0.0
تغير في التراكيز	-X	- X		+2X
التراكيز عند الاتزان	0.5 – X	0.5 – X		2X

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]}$$

$$5.29 = \frac{[2X]^2}{[0.5 - X]^2}$$

وبجذر الطرفين وحل المعادلة نحصل على قيمة X

$X = 0.267$ mol / L اذن التراكيز عند الاتزان

$[H_2] = [I_2] = 0.5 – 0.267 = 0.233$ mol/L

$[HI] = 2 \times 0.267 = 0.534$ mol/L

تمرين 2-5 : للتفاعل $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ وضع في اناء حجمه لتر 0.8 مول من غاز CO_2 وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت . احسب K_C

الحل :

CO_2 المتفكك من غاز = $0.8 \times 1/2 = 0.4\ M$

	$2CO_2$	$\rightleftharpoons$ $2CO$	O_2
قبل التفاعل	0.8	0	0
التغير	-2X	+2X	+X
عند الاتزان	0.8 -2X	2X	X
عند الاتزان	0.4	0.4	0.2

$2X = 0.4$

$X = 0.2$

تراكيز الخليط عند الاتزان

$[CO] = 0.4\ M$

$[O_2] = 0.2\ M$

$[CO_2] = 0.4\ M$

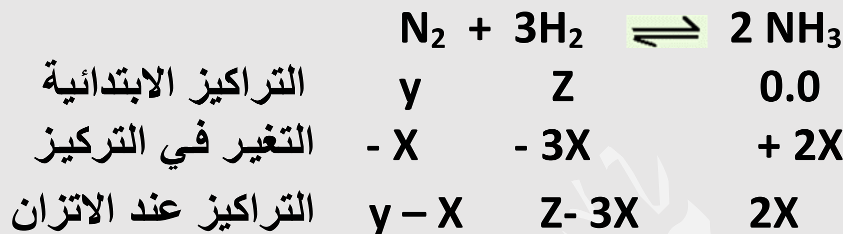
$$K_C = \frac{[CO]^2 [O_2]}{[CO_2]^2} = 0.2$$

تمرين 2 - 6 : في التفاعل $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ وضعت كميات مختلفة (مولات مختلفة) من H_2 و N_2 في اناء سعته لتر وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان ما استهلك من H_2 يساوي 0.3 mole وما تبقى من N_2 يساوي 0.2 mole احسب عدد مولات كل من N_2 و H_2 قبل التفاعل علما ان $K_C = 200$

الحل : حجم الاناء = لتر واحد اذن $M = n$

نفرض $[N_2] = y$, $[H_2] = z$

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$



	N_2	$3H_2$	$2NH_3$
التراكيز الابتدائية	y	Z	0.0
التغير في التركيز	- X	- 3X	+ 2X
التراكيز عند الاتزان	y – X	Z- 3X	2X

المستهلك من H_2 $3X = 0.3\ M$

$X = 0.1\ M$

المتبقي من N_2 عند الاتزان $Y - X = 0.2$

اذن $Y = 0.3$ ويمثل عدد مولات غاز النتروجين قبل التفاعل

ولايجاد مولات غاز الهيدروجين قبل التفاعل (Z)

عند الاتزان $[NH_3] = 2X = 0.2\ M$

عند الاتزان $[N_2] = 0.2$

عند الاتزان $[H_2] = Z - 3X$

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3\,[N_2]} \Longrightarrow 200 = \frac{[0.2]^2}{[Z-0.3]^3\,[0.2]}$$

$$\frac{200}{0.2} = \frac{1}{[Z-0.3]^3}$$

$$1000 = \frac{1}{[Z-0.3]^3}$$ بأخذ الجذر التكعيبي نحصل على $$10 = \frac{1}{Z-0.3}$$

$Z = 0.4\ M$ ويمثل مولات H_2 قبل التفاعل

مثال 2 – 7 : للتفاعل الغازي الاتي $2SO_{3\,g} \rightleftharpoons 2SO_{2\,g} + O_2$ وفي وعاء مغلق حجمه لتر واحد وجد ان ضغط غاز SO_3 قبل تفككه يساوي 3 atm عند درجة حرارة معينة بلغ التفاعل حالة الاتزان فوجد ان الضغط الكلي لخليط الغازات يساوي 4 atm احسب K_P للتفاعل عند الاتزان.

الحل :

	$2SO_{3\,g}$ $\rightleftharpoons$	$2SO_{2\,g}$	$+ O_{2\,g}$
ضغوط ابتدائية	3	0.0	0.0
التغير في الضغوط	- 2X	+2X	+X
الضغوط عند الاتزان	3 -2X	2X	X

$$P_T = P_{SO3} + P_{SO2} + P_{O2}$$

$$4 = (3-2X) + 2X + X \quad \Rightarrow \quad X = 1\ atm$$

$P_{SO3} = 1\ atm$ عند الاتزان

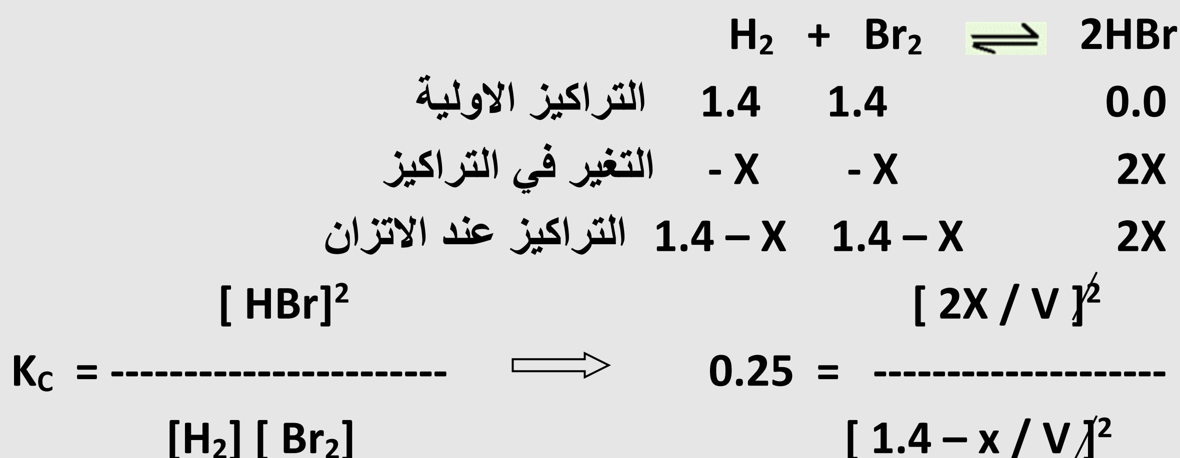
$P_{SO2} = 2\ atm$ عند الاتزان

$P_{O2} = 1\ atm$ عند الاتزان

$$K_P = \frac{P^2_{SO2}\ \ P_{O2}}{P^2_{SO3}} = \frac{(2)^2\ \ (1)}{(1)^2} = 4$$

سؤال خارجي / سخن 1.4 mol من الغازات Br_2 و H_2 إلى درجة معينة حتى وصل التفاعل $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ حالة التوازن فإذا علمت ثابت اتزان التفاعل بدلالة التراكيز المولارية = 0.25 ما عدد المولات الناتجة والمتبقية عند الاتزان ؟

الحل : من المعادلة الموزونة يظهر ان عدد المولات الناتجة تساوي مجموع عدد المولات المتفاعلة وعليه نفضل التعويض في علاقة ثابت الاتزان بدلالة عدد المولات للمواد بسبب اختزال الحجم عند الحل .



$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$

	H_2	Br_2	$2HBr$
التراكيز الاولية	1.4	1.4	0.0
التغير في التراكيز	- X	- X	2X
التراكيز عند الاتزان	1.4 – X	1.4 – X	2X

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Longrightarrow 0.25 = \frac{[2X / V]^2}{[1.4 - x / V]^2}$$

وبأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة نحصل على

$0.7 - 0.5X = 2X \Longrightarrow X = 0.28$ mole

عدد مولات HBr عند الاتزان $= 2X = 0.56$ mole

عدد مولات Br_2 , H_2 عند الاتزان $= 1.4 - X$

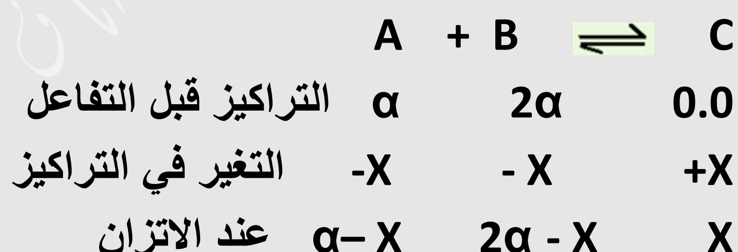
$= 1.4 - 0.28 = 1.12$ mole

سؤال خارجي / تم خلط كمية (مولات) من B ضعف كمية A في إناء حجمه لتر وعند وصول التفاعل C $\rightleftharpoons$ A+B حالة الاتزان وجد أن المتبقي من A = 2 mole و $K_C = 1/6$ احسب التراكيز الأصلية لكل من A وB .

الحل

بما ان حجم الاناء = لتر اذن عدد المولات يمثل التركيز المولاري

نفرض تركيز A = α مولاري اذن تركيز B = 2 α



A + B $\rightleftharpoons$ C

	A	B	C
التراكيز قبل التفاعل	α	2α	0.0
التغير في التراكيز	-X	- X	+X
عند الاتزان	α– X	2α - X	X



2

عند الاتزان $[A] = \alpha - X = 2$

1................. $\alpha = 2 + X$

عند الاتزان $[B] = 2\alpha - X$

$[B] = 2 (2+X) - X$

عند الاتزان $[B] = 4 + X$

عند الاتزان $[C] = X$

$$K_C = \frac{[C]}{[A][B]} \Longrightarrow 1/6 = \frac{[x]}{2 \times (4 + x)}$$

بالتعويض في معادلة رقم 1 نحصل على ان $X = 2$

$[B] = 8\ M$ و $[A] = 4\ M$ اذن $\alpha = 4$

سؤال خارجي / التفاعل $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ وضع 0.6 mole من كل من H_2 و I_2 في إناء سعته 2 L وبعد وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن ثابت الاتزان $K_c = 16$ احسب تراكيز خليط الاتزان

الحل

$$M = \frac{n}{V} = \frac{6}{2} = 0.3\ M$$

	H_2	+ I_2	$\rightleftharpoons 2HI$
تراكيز ابتدائية	0.3	0.3	0
التغير في التراكيز	- x	-x	+2x
عند الاتزان	0.3- x	0.3 – x	2x

$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$16 = \frac{[2X]^2}{[0.3 - x]^2}$$

بأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة نحصل على ان $X = 0.2\ M$

عند الاتزان ان $[HI] = 2X = 0.4\ M$ و $[H_2], [I_2] = 0.3 - X = 0.1\ M$

الحالة الثالثة :

تعطى تراكيز مولارية او ضغوط جزئية ابتدائية لمواد متفاعلة ويعطى تركيز او ضغط عند الاتزان والمطلوب ايجاد K_P او K_C

مثال خارجي / تفاعل مول واحد من حامض الخليك مع مول واحد من الكحول الاثيلي في محلول حجمه لتر وبعد وصول التفاعل $CH_3COOH_{L} + C_2H_5OH_{L} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5\,L} + H_2O_{L}$ حالة التوازن وجد أن المتكون من خلات الاثيل = 0.6 mol. احسب قيمة K_C

الحل : بما ان حجم الاناء لتر واحد اذن عدد المولات تمثل المولارية

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$				
التراكيز بالمولارية	CH_3COOH	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O
التراكيز الابتدائية	1	1	0.0	0.0
التغير في التراكيز	- X	- X	+X	+ X
التراكيز عند التوازن	1 - X	1 - X	X	X

عند الاتزان فان :

$$[CH_3COOC_2H_5] = [H_2O] = X = 0.6\ M$$

$$[C_2H_5OH] = [CH_3COOH] = 1 - X = 0.4\ M$$

$$K_C = \frac{[H_2O]\,[CH_3COOC_2H_5]}{[C_2H_5OH]\,[CH_3COOH]} = \frac{[0.6]^2}{[0.4]^2} = 2.25$$

مثال خارجي / التفاعل الغازي $2C \rightleftharpoons A + 3B$ وضعت كميات متساوية من A و B ضغط كل منهما 0.45 atm وبعد وصول التفاعل حالة التوازن وجد أن الضغط الكلي عند الاتزان = 0.7 atm . احسب K_P

الحل

	A +	3B $\rightleftharpoons$	2 C
ضغوط جزئية ابتدائية	0.45	0.45	0.0
مقدار التغير في الضغوط	-X	-3X	+2X
الضغوط عند الاتزان عند الاتزان	0.45 –X	0.45-3X	2X

$$P_T = P_A + P_B + P_C$$

$$0.7\ atm = (0.45 - X) + (0.45 - 3X) + 2X$$

$$X = 0.1\ atm$$

عند الاتزان $P_C = 2X = 0.2\ atm$

عند الاتزان $P_A = 0.45 - 0.1 = 0.35\ atm$

عند الاتزان $P_B = 0.45 - 0.3 = 0.15\ atm$

$$K_P = \frac{P^2_C}{P_A \cdot P^3_B} \Longrightarrow K_P = \frac{(0.2)^2}{(0.35)(0.15)^3} = 40$$

7-2:العلاقة بين ثابت الاتزان k_p و ثابت الاتزان بدلالة التراكيزالمولارية k_c

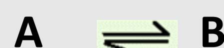
يمكننا الربط بين ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية وثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعلات في الحالة الغازية . من خلال احد العلاقتين الآتيتين :

$K_p = k_c\ (RT)^{\Delta n_g}$ أو $K_C = K_P (RT)^{-\Delta n_g}$

$$\Delta n_g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g\ reactants}$$

Δn_g تمثل التغير(الفرق) في عدد مولات الغازات الناتجة والغازات المتفاعلة فقط ترتبط العلاقة اعلاه بـ Δn_g فإذا كان

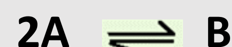
$\Delta n_g =$(صفر) $(n_{g\ products} = n_g\ reactants)$ فان $k_c = K_p$ مثال

A  B

$\Delta n_g = (+)$ n_g reactants $< n_{g\ products}$ (اكبر من صفر) فإن $k_p > k_c$

مثال A  2B

$\Delta n_g = (-)$ $(n_{g\ products} < n_{g\ reactants})$ اصغر من صفر) فإن $k_p < k_c$

2A  B

استعمالات علاقة الربط بين k_p و k_c

اولا : ايجاد k_c بدلالة k_p وبالعكس .

ثانيا : موازنة المعادلة الكيميائية

ثالثا : ايجاد درجة حرارة التفاعل .

ملاحظة / لايجاد قيمة Δn_g (او عدد مولات متفاعلة او ناتجة)

استخدم العلاقة $K_p = k_c \; (RT)^{\Delta n_g}$ اذا كانت $k_p > k_c$

استخدم العلاقة $K_C = K_P \, (RT)^{-\Delta n_g}$ اذا كانت $k_p < k_c$

تمرين 2 – 7 : احسب K_c للتفاعل المتزن التالي عند درجة $500\ C^\circ$ اذا علمت ان K_P عند نفس درجة الحرارة يساوي 1.5×10^{-5}



$$3H_{2\,g} + N_{2\,g} \rightleftharpoons 2NH_{3\,g}$$

الحل

$$T = t\ c + 273 \Rightarrow T = 500 + 273 = 773K$$

$$\Delta n_g = \sum n_g \text{ products} - \sum n_g \text{ reactants}$$

$$\Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

$$K_c = K_P \; (RT)^{-\Delta n_g}$$

$$K_c = 1.5 \times 10^{-5} \times (0.082 \times 773)^{-(-2)}$$

$$K_C = 0.06$$

مثال 2 – 8

في تفاعل ما $\Delta n_g = -1$ و $K_C = 4.1$ بدرجة حرارة $227\ C$ فما قيمة K_P لهذا التفاعل

الحل

$$T = t\ c + 273 \qquad T = 227 + 273 = 500K$$

$$K_P = K_C \,(RT)^{\Delta n_g}$$

$$K_P = 4.1 \times (0.082 \times 500)^{-1} = 0.1$$

تمرين 2 – 8

اذا كانت K_C تساوي 1.6 عند درجة 1000 C للتفاعل

$$C_s + CO_{2\,g} \rightleftharpoons 2CO_g$$



احسب ضغط CO الجزئي عندما يكون الضغط الجزئي في تلك الحالة لغاز CO_2 يساوي 0.6 atm

الحل

$$T = 1000 + 273 = 1273\ K$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g\ reactants}$$

$$\Delta n_g = 2 - 1 = 1$$

$$K_P = K_C\,(RT)^{\Delta n_g}$$

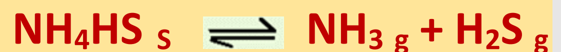
$$K_P = 1.6 \times (0.082 \times 1273) = 167$$

$$K_P = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} \Rightarrow 167 = \frac{P^2_{CO}}{0.6} \Rightarrow P_{CO} = 10\ atm$$

مثال 2-9

افترض حصول الاتزان للتفاعل الاتي عند درجة حرارة 300 K

$$NH_4HS_s \rightleftharpoons NH_{3\,g} + H_2S_g$$



ووجد ان قيم الضغوط الجزئية لكل من غازي النواتج عند حصول الاتزان تساوي 0.3 atm احسب k_p و k_c

الحل

$$K_P = P_{NH_3} \cdot P_{H_2S}$$

$$K_P = 0.3 \times 0.3 = 0.09$$

$$\Delta n_g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g\ reactants}$$

$$\Delta n_g = 2 - 0 = 2$$

$$K_C = K_P\,(RT)^{-\Delta n_g}$$

$$K_C = 0.09\,(0.082 \times 300)^{-2}$$

$$K_C = 1.5 \times 10^{-4}$$

سؤال خارجي / التفاعل التالي عند درجة 300 K ثابت اتزانه بدلالة التركيز المولاري = 0.25 وثابت اتزانه بدلالة الضغوط الجزئية = 6.16 جد قيمة a



$a\,A \rightleftharpoons 3B$

$$\Delta n\,g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g}\ reactants$$

$$\Delta n\,g = 3 - a$$

$$K_p = k_c \ (RT)^{\Delta n\,g}$$

$$6.15 = 0.25 \ \ X\,(0.082\ X\ 300)^{3-a}$$

$$6.15 = 0.25 \ \ X\,(24.6)^{3-a}$$

$$(24.6) = (24.6)^{3-a}$$

$$1 = 3 - a \Longrightarrow a = 2$$

سؤال خارجي / تفاعل فيه $\Delta n\,g$ = +1 عند وصوله لحالة الاتزان وجد ان K_C = 10 وان K_P = 164 احسب درجة حرارته .

$$K_p = k_c \ (RT)^{\Delta n\,g} \Longrightarrow 164 = 10\,(0.082 \times T) \Longrightarrow T = 200\ K$$

سؤال خارجي / إذا علمت أن قيمة K_P = 98.4 للتفاعل $A_S \rightleftharpoons 2B_g$ بدرجة 27 C احسب قيمة K_C للتفاعل المذكور عند نفس الدرجة الحرارية

$$T_K = 27 + 273 = 300$$

$$\Delta n\,g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g\ reactants}$$

$$\Delta n\,g = 2 - 0 = 2$$

$$K_p = k_c \ (RT)^{\Delta n\,g}$$

$$98.4 = K_C \times (0.082 \times 300)^2$$

$$K_C = 0.16$$

2-8: اهمية ثابت الاتزان

ان لمعرفة قيمة ثابت الاتزان اهمية كبيرة في اولا : تحديد اتجاه التفاعل و ثانيا : تبيان العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة

اولا : تحديد اتجاه التفاعل :

من خلال دراستنا نلاحظ ان قيم ثوابت الاتزان للتفاعلات الكيميائية تتراوح من قيم كبيرة جدا الى قيم صغيرة جدا وأعتمادا على طبيعة التفاعل الكيميائي ودرجة الحرارة . فاذا كانت قيمة ثابت التوازن :

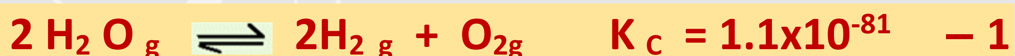
1 - اقل من واحد بكثير ($k << 1$) دل على ان حاصل ضرب تراكيز النواتج عند الاتزان قليلة جدا مما يعني ان التفاعل يسير تقريبا بالاتجاه الخلفي .

2 - اكبر من واحد بكثير ($k >> 1$) دل على ان حاصل ضرب تراكيز النواتج كبيرة جدا مما يعني ان التفاعل يسير بالاتجاه الامامي

3 - يساوي واحد $K = 1$ او قريب من هذا الرقم فان نسبة حاصل ضرب تراكيز المواد الناتجة الى حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة تكاد ان تكون متساوية .

ملاحظة : ان تحديد اتجاه التفاعل من معرفة قيمة ثابت الاتزان لا تستخدم في تحديد اتجاه التفاعل قبل الوصول الى حالة الاتزان . انما يستخدم للتنبؤ بحالة الاتزان ومدى تحول المواد المتفاعلة الى مواد ناتجة عند حالة الاتزان .

تمرين 2- 9 : تنبأ من خلال قيم ثوابت الاتزان بحالة الاتزان للتفاعلات التالية :



1 – $2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \quad K_c = 1.1\times10^{-81}$

الجواب :

قيمة ثابت الاتزان صغيرة جدا أي عند الاتزان فان كمية المواد الناتجة ضئيلة جدا لدرجة يمكن اعتبار ان هذا التفاعل لا يحدث من الناحية العملية



2 - $2CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2COCl \quad K_c = 0.99$

الجواب :

ثابت الاتزان قريب من الواحد لذلك يمكن القول ان تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة تكاد ان تكون متساوية عند الاتزان



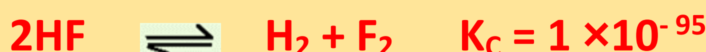
3 - $K_C = 4.4 \times 10^{32}$ $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

الجواب :

قيمة ثابت الاتزان كبيرة جدا فعند حالة الاتزان تكون تراكيز النواتج كبيرة جدا لدرجة الاكتمال تقريبا وان تراكيز المواد المتفاعلة المتبقية اصبحت ضئيلة جدا لدرجة يمكن اعتبار ان هذا التفاعل يكاد ان يكون تاما من الناحية العملية.

مثال 2 – 10

من قيم ثوابت الاتزان K_C لكل من التفاعلات التالية تنبأ بحالة الاتزان لها



$K_C = 1 \times 10^{-95}$ $H_2 + F_2 \rightleftharpoons 2HF$



$K_C = 8 \times 10^{25}$ $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$



$K_C = 1.1$ $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$

1 – التفاعل الاول قيمة ثابت الاتزان صغيرة جدا أي عند حالة الاتزان فان كمية المواد الناتجة H_2 , F_2 ضئيلة جدا لدرجة انه يمكن اعتبار ان مثل هذا التفاعل يكاد لا يحدث من الناحية العملية .

2 – التفاعل الثاني قيمة ثابت الاتزان كبيرة جدا أي عند حالة الاتزان فان كمية المادة الناتجة SO_3 قد وصلت الى درجة قريبة من الاكتمال وان تراكيز المواد المتفاعلة كمية ضئيلة جدا التي بقيت بدون تفاعل ، لذا فمن الناحية العملية تستطيع القول إن هذا التفاعل يكاد ان يكون تاما .

3 – التفاعل الثالث قيمة ثابت الاتزان مقاربة للواحد الصحيح لذا فعند حالة الاتزان تكون كمية المواد المتفاعلة وكمية المواد الناتجة متقاربة في تركيزها .

ثانيا : تبيان العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة

ان ثابت اتزان أي تفاعل هي صفة مميزة لذلك التفاعل وعلاقته تتبع الصيغة التي تكتب بها المعادلة الكيميائية الموزونة .

القاعدة الاولى

اذا عكس اتجاه تفاعل ما فان ثابت الاتزان الجديد يساوي مقلوب ثابت الاتزان الاول .

$$K_2 = \frac{1}{K_1}$$

(K_2 للمعادلة الثانية) (K_1 للمعادلة الاولى)

مثال :ماهي العلاقة بين ثابت اتزاني التفاعلين : $2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$ و



$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

الجواب



$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl \quad K_{C1}$



$2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2 \quad K_{C2}$

$$K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}}$$

القاعدة الثانية :

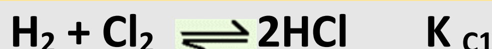
اذا ضربت معادلة تفاعل انعكاسي ما بعدد صحيح معين او كسر فان ثابت الاتزان الجديد يساوي قيمة ثابت الاتزان الاول مرفوع الى اس يساوي ذلك العدد اي

$K_2 = (K_1)^x$ حيث X تمثل اي عدد صحيح او كسر (مثلا 2 او 1/2 الخ)

مثال : العلاقة بين ثابت اتزاني التفاعلين



$2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2$ و $HCl \rightleftharpoons 1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2$



$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl \quad K_{C1}$



$1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 \rightleftharpoons HCl \quad K_{C2}$

$K_{C2} = \sqrt{K_{C1}}$ او $K_{C2} = (K_{C1})^{1/2}$

القاعدة الثالثة

اذا كان التفاعل ناتجا من جمع عدد من التفاعلات فان ثابت الاتزان للتفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان لكل التفاعلات التي ينتج عن جمعها اي

$$K_3 = K_1 \times K_2$$

مثال



$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2 \qquad K_1$



$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2 \qquad K_2$

بالجمع



$PCl_5 + CO \rightleftharpoons PCl_3 + COCl_2 \qquad K_3 = K_1 \times K_2$

تمرين 2 - 10 للتفاعل الغازي $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ثابت الاتزان K_P له = 0.39 بدرجة $227\ C^{\circ}$ فما قيمة K_C للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ بدرجة الحرارة نفسها ؟

الحل

الطريق الاولى	الطريقة الثانية
نجد K_C للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  $T_K = 227\ C + 273 = 500\ k$ $\Delta n_g = \sum n_{g\ p} - \sum n_{g\ R}$ $\Delta n_g = 1 - 2 = -1$ $K_p = k_c\ (RT)^{\Delta n\ g}$ $0.39 = K_C \times (0.082 \times 500)^{-1}$ $K_{C\ 1} = 16$  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad K_{C\ 1} = 16$  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad K_{C\ 2} = ??$ $K_{C2} = 1/ K_{C1}$ $K_{C2} = 0.062$	نجد K_{P2} التفاعل $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  $K_{P\ 2} = 1 / K_{P1}$ $K_{P2} = 1 / 0.39$ $K_{P2} = 2.56$ نجد K_C التفاعل $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  $K_P = 2.56 \quad , K_C = ?$ $, \ T_K = 227\ C + 273 = 500\ k$ $\Delta n_g = \sum n_{g\ p} - \sum n_{g\ R}$ $\Delta n_g = 2 - 1 = 1$ $K_p = k_c\ (RT)^{\Delta n\ g}$ $2.56 = K_C \times (0.082 \times 500)$ $K_C = 0.062$

تمرين 2 - 11

للتفاعل الغازي $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$ وبدرجة حرارة معينة وجد ان خليط الاتزان يحتوي على 0.02 M من NH_3 و 0.1M من كل من N_2 و H_2 فما ثابت اتزان (k_C) التفاعل الغازي $NH_3 \rightleftharpoons 3/2\ H_2 + 1/2\ N_2$

الحل

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3\,[N_2]} \Longrightarrow K_C = \frac{[0.02]^2}{[0.1]^3 \times [0.1]} \qquad K_C = 4$$

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad K_{C1} = 4$$

$$NH_3 \rightleftharpoons 3/2\ H_2 + 1/2\ N_2 \qquad K_{C\,2} = ?$$

$$K_{C2} = \frac{1}{\sqrt{K_C}} \Longrightarrow K_{C2} = 0.5$$

مثال 2 – 11

اذا كان ثابت الاتزان عند 100C للتفاعل التالي يساوي 0.36 $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

فما ثابت الاتزان للتفاعلات التالية عند درجة الحرارة نفسها ؟



1 - $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ 2- $NO_2 \rightleftharpoons 1/2\ N_2O_4$

الحل :

نجد اولا K_{C1} للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

$$K_{C1} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.36$$

1 - $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

$$K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}}$$

$$K_{C\,2} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{0.36} = 2.8$$

$1/2\ N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$ -2

$$K_{C3} = (K_{C\,1})^{1/2}$$

$$K_{C3} = (0.36)^{1/2} = 0.6$$

تمرين 2 - 12 : وضع مول من بروميد الهيدروجين في وعاء مغلق حجمه لتر واحد وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الغازي الى حالة التوازن فوجد ان المتكون من غاز البروم 0.2 mole حسب التفاعل الاتي

$2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$ فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لاناء اخر حجمه لتر واحد الناتج من خلط غازي البروم والهيدروجين بكميات 2 mole لكل منهما ؟

الحل

حجم الاناء الاول = لتر واحد اذن M = n

	$2HBr$	H_2	Br_2
التركيز الابتدائية	1	0.0	0.0
التغير في التراكيز	-2X	+X	+X
عند الاتزان	1 – 2X	X	X

المتكون من غاز Br_2 عند التوازن = 0.2 M

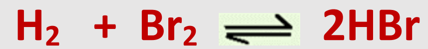
X = 0.2 M

$[HBr] = 1 – (2 \times 0.2) = 0.6\ M$ عند التوازن

$$K_C = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} = \frac{[0.2]^2}{[0.6]^2} = \frac{1}{9}$$

التفاعل $2HBr \rightleftharpoons Br_2 + H_2$ في الاناء الاخر

$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$



تراكيز قبل التفاعل	2	2	0.0
التغير في التراكيز	- X	- X	+2X
عند الاتزان	2-X	2 – X	2X

$K_{c2} = 1 / k_{c1} \Longrightarrow k_{c2} = 9$

$$K_{C2} = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]}$$

$$9 = \frac{[2X]^2}{(2-X)^2}$$

$X = 1.2\ M$

عدد مولات HBr عند الاتزان $= 2 \times 1.2 = 2.4$ mole

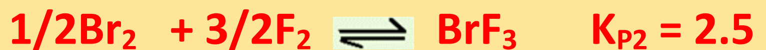
تمرين 2 – 13

وجد ان ثابت الاتزان للضغوط الجزئية بدرجة حرارة 2000K لكل من التفاعلات الغازية التالية :

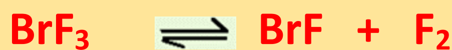
$1/2\ Br_2 + 1/2\ F_2 \rightleftharpoons BrF \quad K_{P1} = 150$



$1/2Br_2 + 3/2F_2 \rightleftharpoons BrF_3 \quad K_{P2} = 2.5$



احسب ثابت اتزان (K_c) التفاعل الغازي $BrF_3 \rightleftharpoons BrF + F_2$



الحل

نجد قيمة K_P للتفاعل $BrF_3 \rightleftharpoons BrF + F_2$

بجمع المعادلة الاولى مع معكوس المعادلة الثانية

$1/2\ Br_2 + 1/2\ F_2 \rightleftharpoons BrF \quad K_{P1} = 150$



$BrF_3 \rightleftharpoons 1/2Br_2 + 3/2\ F_2 \quad K_{P2} = 1 / 2.5$



$BrF_3 \rightleftharpoons BrF + F_2 \quad K_{P3} = K_{P1}\ X\ k_P$



$$K_{P3} = 150 \times 0.4 = 60$$

نجد K_C التفاعل $BrF_3 \rightleftharpoons BrF + F_2$

$K_P = 60$, $K_C = ?$, $T_K = 2000\ k$

$$\Delta n\, g = \sum n_g\ \text{products} - \sum n_g\ \text{reactants}$$

$$\Delta n\, g = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = k_c \, (RT)^{\Delta n\, g}$$

$$60 = K_C \times (0.082 \times 2000)$$

$$K_C = 0.366$$

2-9: حاصل التفاعل (Q) :

هو قيمة افتراضية لثابت الاتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الاتزان و ويعبر عنه بنفس العلاقة المستعملة للتعبير عن ثابت الاتزان , غير ان الفرق بينهما هو ان التراكيز المستخدمة في علاقة Q ليست بالضرورة قيم التراكيز المستخدمة عند الاتزان .

أهمية معرفة قيمة حاصل التفاعل Q

1 – التنبؤ بحالة الاتزن او اتجاه سير التفاعل من خلال مقارنة قيمة ثابت الاتزان مع قيمة حاصل التفاعل فإذا

$K = Q$ التفاعل او النظام في حالة اتزان (تراكيز النواتج والمتفاعلات في حالة اتزان)

$K > Q$ النظام غير متزن وتكون تراكيز النواتج اعلى من تراكيزها عند الاتزان لذا فانها تتناقص للوصول لحالة الاتزان ومن اجل ان يحدث يستوجب ان يكون التفاعل خلفي .

$K < Q$ النظام غير متزن حيث تكون تراكيز النواتج اقل من تراكيزها عند الاتزان لذا فانها تتزايد قيمتها للوصول للاتزان ولكي يتزن يستوجب ان يكون التفاعل امامي

2 - معرفة حجم اناء التفاعل

3 – معرفة تركيز احد المواد المتفاعلة او الناتجة في أي لحظة من التفاعل .

مثال 2 – 12 : ثابت اتزان التفاعل $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ عند $500\ C^\circ$ هو 0.06 ادرس الحالات التالية وقرر اتجاه سير التفاعل .

	$[NH_3]$	$[N_2]$	$[H_2]$
(1)	0.001	0.0001	0.002
(2)	0.0002	0.000015	0.354
(3)	0.0001	5	0.01

الحل

نجد قيمة Q لكل حالة ونقارنها مع قيمة K_C

(1)

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3\,[N_2]} = \frac{(0.001)^2}{(0.002)\,(0.0001)} = 12.5\times 10^6$$

$Q > K_C$ اتجاه سير التفاعل خلفي .

وبنفس الاسلوب قرر اتجاه التفاعل في 2 و3



تمرين 2 – 14: للتفاعل الغازي $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ ثابت اتزان K_C له = 9
اولا : هل بإمكان مزيج مكون م 2mole من كل من N_2 , H_2 , NH_3 في وعاء مغلق حجمه لتر يمثل حالة اتزان ؟؟ ولماذا ؟
ثانيا : لو افترضنا ان المزيج غير متزن . ما حجم إناء التفاعل لجعله الخليط متزن ؟

الحل :

حجم الاناء = لتر واحد اذن $M = n$



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

التركيز المفترض 2 2 2

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

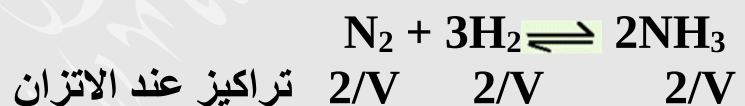
$$Q = \frac{(2)^2}{2 \times (2)^3} = 0.25$$

$$Q \neq K_C$$

التفاعل غير متزن بهذه التراكيز

نفرض حجم الاناء = V

$$M = \frac{n}{V_L} = \frac{2mol}{V}$$



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

تراكيز عند الاتزان 2/V 2/V 2/V

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

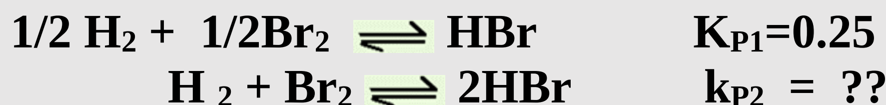
$$9 = \frac{[2/V]^2}{[2/V]\,[2/V]^3}$$

$$V = 6\ L$$

تمرين 2 - 15

في اناء حجمه 2 L سخن 1.4 mole من الغازات HBr , H_2 , Br_2 الى درجة حرارة معينة حتى وصل التفاعل $2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$ حالة الاتزان فاذا علمت ان ثابت الاتزان لتكوين مول واحد من HBr بدلالة الضغوط الجزئية يساوي 0.25 فما عدد المولات الناتجة والمتبقية عند الاتزان ؟

الحل



$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 \rightleftharpoons HBr \qquad K_{P1}=0.25$$

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr \qquad k_{P2} = ??$$

$$K_{P2} = (k_{P1})^2 \Rightarrow K_{P2} = 0.0625 = 1/16$$

من المعادلة الموزونة فان $\Delta n_g = 0$ اذن

$$K_P = K_C = 1/16$$

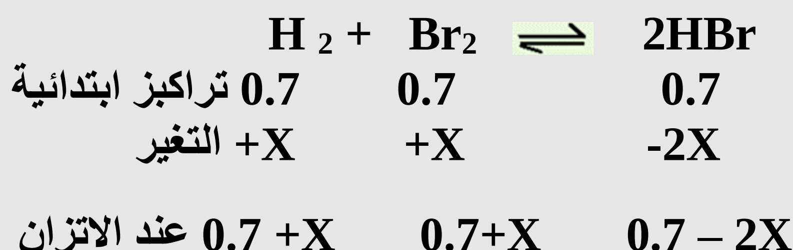
$$M = \frac{n}{V} = \frac{1.4\ mol}{2\ L} = 0.7\ mol/L$$



	H_2 +	Br_2	$\rightleftharpoons$	$2HBr$
تراكيز اولية	0.7	0.7		0.7

$$Q = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} = \frac{(0.7)^2}{(0.7)^2} = 1$$

$Q > K_C$ اذن اتجاه التفاعل خلفي



	H_2 +	Br_2	$\rightleftharpoons$	$2HBr$
تراكيز ابتدائية	0.7	0.7		0.7
التغير	+X	+X		-2X
عند الاتزان	0.7 +X	0.7+X		0.7 – 2X

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[Br_2][H_2]} \Longrightarrow 1/16 = \frac{[0.7 - 2X]^2}{[0.7 + X]^2}$$

باخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة وضرب الطرفين في الوسطين نحصل على ان

$X = 0.233\ mol/L$

عند الاتزان $[HBr] = 0.234\ mol / L$

عند الاتزان $[H_2] = [Br_2] = 0.933\ mol / L$

$n = M \times V$

عند الاتزان HBr عدد مولات $= 2 \times 0.234 = 0.468\ mol$

عند الاتزان H_2 عدد مولات $= 2 \times 0.933 = 1.866\ mol$

عند الاتزان Br_2 عدد مولات $= 2 \times 0.933 = 1.866\ mol$

سؤال خارجي / قيمة حاصل التفاعل الغازي $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ تساوي (100) وأن التراكيز المولارية عند التوازن لكل من CO_2 و O_2 و CO هي وعلى الترتيب (1.6 , 0.2, 0.4) مولاري هل أن $[CO_2]$ أكثر عند التوازن أم قبله ؟

الحل :

$$K_C = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2[O_2]} = \frac{[1.6]^2}{[0.4]^2[0.2]} = 80$$

$Q > K_C$ اذن تركيز CO_2 اكبر قبل اتزان التفاعل

سؤال خارجي / يختزل NiO بـ CO لإنتاج النيكل صناعيا حسب المعادلة $Ni_{(s)}$ + $CO_{2(g)}$ $\rightleftharpoons$ $NiO_{(s)} + CO_{(g)}$ عند درجة 1700 C˚ تكون قيمة K_{eq} = 700 إذا كان الضغط الكلي 1 atm وضغط CO = 0.4 atm فهل يحدث الاختزال أم لا ولماذا ؟

الحل

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2}$$

$$P_{CO_2} = 1\ atm - 0.4\ atm = 0.6\ atm$$

$$Q = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \Longrightarrow Q = \frac{0.6}{0.4} = 1.5$$

Q < K التفاعل غير متزن ولكي يتزن يتجه بالاتجاه الامامي اذن يحدث الاختزال تحت هذه الظروف

فائدة

يمكنك تحديد اتجاه التفاعل لخليط من تراكيز او ضغوط المتفاعلات والنواتج دون الاعتماد على قيمة حاصل التفاعل لمقارنتها مع ثابت الاتزان وذلك على ضوء الحالات التالية

1 – أي عبارة تفهم منها ان النواتج ازدادت بعد وصول التفاعل للاتزان يدل على ان اتجاه التفاعل امامي واي عبارة تفهم منها ان المتفاعلات ازدادت يدل على ان التفاعل خلفي)

2 – مقارنة قيمة تركيز احد المواد قبل الاتزان مع قيمته عند الاتزان فاتجاه الاتزان يكون باتجاه التركيز الاعلى لتلك المادة عند الاتزان .

3- اذا ازدادت قيمة ثابت اتزان تفاعل ما بعد تغير درجة الحرارة فالتفاعل امامي لحين الوصول الى الاتزان الجديد واذا انخفضت قيمة الثابت فالتفاعل خلفي .

مثال / تفاعل ثابت اتزانه عند درجة 25 يساوي 16 ولكن عند ˚ 30 اصبح 4 اذن بالتسخين انخفضت قيمة الثابت هذا يعني ان اتجاه التفاعل خلفي لحين الوصول الى الاتزان الجديد عند درجة 30 سيليزي والتفاعل باعث للحرارة

4 - إذا وردت في السؤال عبارة (ارتفعت أو زادت درجة حرارة التفاعل لحين الوصول للاتزان) فهذا يعني ان التفاعل الباعث للحرارة هوالارجح , أما إذا وردت عبارة (انخفضت درجة حرارة التفاعل لحين الوصول للاتزان) فهذا يعني ان التفاعل الماص للحرارة هو الارجح .

2-10: العلاقة بين الطاقة الحرة وقيمة حاصل التفاعل Q

ترتبط الطاقة الحرة غير القياسية مع الطاقة الحرة القياسية لاي تفاعل انعكاسي بالعلاقة الاتية

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[\text{النواتج}]}{[\text{المتفاعلات}]}$$

او يمكن كتابتها بالشكل

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$$

عند الاتزان فان ΔG تساوي صفر وان Q يساوي ثابت الاتزان K_{eq} فتصبح العلاقة السابقة على الصورة الاتية

$$\Delta G^o = - RT \ln K_{eq}$$

(K_{eq} → K_c ، K_p)

حيث $R = 8.314 \ J / K.mol$

في هذه المعادلة يستخدم k_p لتفاعلات الغازات عندما يعبر عن كمياتها بالضغوط الجزئية . ويستخدم k_c عندما يعبر عن كمياتها بالتراكيز المولارية .

1 – عند تطبيق هذه العلاقة فإن وحدات الطاقة الحرة القياسية هي الجول (J)

2 – عندما تكون :

$K_{eq} > 1$ فان $\ln K_{eq}$ موجبة و ΔG^o سالبة وعليه التفاعل تلقائي

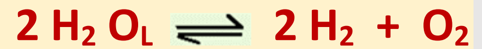
$K_{eq} = 1$ فان $\ln K_{eq}$ صفر و ΔG^o صفر وعليه التفاعل في حالة اتزان

$K_{eq} < 1$ فان $\ln K_{eq}$ سالبة و ΔG^o موجبة وعليه التفاعل لا تلقائي

3 - كلما زادت قيمة ثابت الاتزان ايجابية زادت التلقائية .

الجواب : يعتبر التفاعل تلقائي عندما تكون إشارة الطاقة الحرة سالبة . وعندما تكون قيمة الثابت اكبر من واحد فان الطاقة الحرة تكون اشارتها سالبة حسب العلاقة $\Delta G^o = - RT \ln K_{eq}$ فيكون التفاعل تلقائي وتزداد التلقائية بزيادة قيمة الثابت.

تمرين 2 - 16 : احسب ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل التالي عند 25 C



$$2\,H_2O_L \rightleftharpoons 2\,H_2 + O_2$$

إذا علمت ان $\Delta G_f{}^o$ للماء هي 237 KJ /mol - وبيّن هل يحدث هذا التفاعل تلقائيا في 25 C°

$\ln 1.2 \times 10^{-83} = -191.32$

الحل

$$\Delta G^o = \sum \Delta G_f{}^o{}_{Product} - \sum \Delta G_f{}^o{}_{Reactant}$$

$$\Delta G^o = 0.0 \quad - (2 \times -237\ )$$

$$\Delta G^o = +474\ KJ / mol$$

لايحدث تلقائيا لان اشارة الطاقة الحرة موجبة

$$\Delta G^o = 474\ KJ/mol \times \frac{1000\ J}{1\ KJ}$$

$$\Delta G^o = 474000\ J / mol$$

$$\Delta G^o = -\ RT \ln K_{eq}$$

$$474000 = -\ 8.314 \times 298 \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = -191.32$$

$$\ln 1.2 \times 10^{-83} = -191.32$$

$$\cancel{\ln} K_{eq} = \cancel{\ln} 1.2 \times 10^{-83}$$

$$K_{eq} = 1.2 \times 10^{-83}$$

سؤال خارجي/اذا علمت ان K_{eq} للتفاعل التالي عند $25\ C^o$ $CCl_4 + H_2 \rightleftharpoons HCl$
$+ CHCl_3$ يساوي 1.7×10^{18} احسب ΔG^o بوحدة KJ/mol

$\ln 1.7 \times 10^{18} = 42$

الحل :

$$\Delta G^o = - RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^o = - 8.314 \times 298 \ln 1.7 \times 10^{18}$$

$$\Delta G^o = - 104058\ J/mol$$

$$\Delta G^o = - 104058\ J/mol \times \frac{1\ KJ}{1000\ J}$$

$$\Delta G^o = - 104.058\ KJ/mol$$

مثال 2 – 13 اذا علمت ان ΔG^o للتفاعل التالي تساوي 104 kj / mol – عند درجة حرارة 25 c وضغط 1 atm احسب ثابت اتزان التفاعل $CCl_{4\ L} + H_2$
$\rightleftharpoons HCl + CHCl_{3\ L}$

علما ان $\ln 1.7\times10^{18} = 42$

الحل : $T = t\ c + 273$

$$T = 25 + 273 = 298\ k$$

$$\Delta G^o = - 104\ KJ/mol \times \frac{1000\ J}{1\ KJ}$$

$$\Delta G^o = 104000\ J/mol$$

$$\Delta G^o = - RT \ln K_{eq}$$

$$- 104000 = - 8.314 \times 298 \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = 42$$

$$\ln 1.7\times10^{18} = 42$$

$$\ln K_{eq} = \ln 1.7 \times 10^{18}$$

$$K_{eq} = 1.7 \times 10^{18}$$

2-11: قاعدة لو شاتليه

{ إذا اثر مؤثر خارجي مثل تغير التركيز أو الحجم او الضغط أو درجة الحرارة على تفاعل في حالة اتزان فان هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك ليصل التفاعل إلى حالة اتزان جديدة }

اهمية قاعدة لو شاتليه

دراسة تاثير العوامل الخارجية على موضع الاتزان وامكانية التنبؤ بالتغير الذي يؤدي الى الاخلال بحالة الاتزان

سؤال / ما المقصود بموضع الاتزان ؟

هو مدى انحراف الاتزان الكيميائي ناحية تكوين المواد الناتجة او المتفاعلة لتفاعل كيميائي .

سؤال: ماهي (العوامل) المؤثرات الخارجية التي تؤدي الى الاخلال بحالة الاتزان؟

الجواب :

1 – التغير في تراكيز خليط الاتزان .

2– التغير في حجم اناء التفاعل .

3– التغير في الضغط المسلط على خليط الاتزان .

4– التغير في درجة حرارة التفاعل المتزن .

اولا : تاثير التغير في تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة على موضع الاتزان

أ - تأثير اضافة تراكيز للنواتج في خليط متزن .

يزداد تركيزها عما كان عليه عند الاتزان فيختل الاتزان ولغرض التخلص من هذه الزيادة الحاصلة يزاح الاتزان باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من التركيز المضاف أي يزاح من اليمين الى اليسار لتصل المواد الى حالة اتزان جديد في موضع اتزان جديد .

ب - تاثير اضافة تراكيز للمتفاعلات في خليط متزن .

يزداد تركيزها عما كان عليه عند الاتزان فيختل الاتزان ولغرض التخلص من هذه الزيادة الحاصلة يزاح الاتزان باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من التركيز المضاف أي يزاح من اليسار الى اليمين لتصل المواد الى حالة اتزان جديد في موضع اتزان جديد.

ج - تاثير سحب تراكيز من النواتج في خليط متزن .

ينقص تركيزها عما كان عليه عند الاتزان فيختل الاتزان ولغرض سد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص أي يزاح من اليسار الى اليمين لتصل المواد الى حالة اتزان جديد في موضع جديد.

د - تاثير سحب تراكيز من المتفاعلات في خليط متزن .

ينقص تركيزها عما كان عليه عند الاتزان فيختل الاتزان ولغرض سد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص أي يزاح من اليمين الى اليسار لتصل المواد الى حالة اتزان جديد في موضع جديد.

اثراء

((لتوضيح حقيقة ان تغير التراكيز لا يؤثر على حالة الاتزان. إنما فقط يغير من موضع الاتزان . طبقا لقاعدة لو شتاليه فان أي نظام او تفاعل متزن وواقع تحت تاثير تغير يميل هو الاخر الى التغير (لكل فعل رد فعل) من أجل ان يتخلص منه. فكيف يتم ذلك ؟ دعنا ناخذ التفاعل الغازي المتزن $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ فاذا اضيف اليه كمية من H_2 فانه يحاول ان يبقى متزنا محافظا على طبيعة اتزانه فيعمل على استهلاك بعض من جزيئات الهيدروجين بالاتحاد مع جزيئات اليود لتكوين يوديد الهيدروجين ويعني ذلك ان تركيز يوديد الهيدروجين يزداد بينما ينقص تركيز اليود بحيث تبقى قيمة نسبة تراكيز النواتج الى تراكيز المتفاعلات ثابتة وبنفس التفسير اذا تم سحب تراكيز من خليط الاتزان))

الخلاصة

1 – عند الاضافة للنواتج ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات اي نحو اليسار

2 – عند الاضافة للمتفاعلات ينزاح التفاعل نحو النواتج اي نحو اليمين

3 – عند السحب من النواتج ينزاح التفاعل نحو النواتج اي نحو اليمين

4 – عند السحب من المتفاعلات ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات اي نحو اليسار

سؤال / لا يؤثر تغير التراكيز على قيمة ثابت الاتزان بثبوت درجة الحرارة :

الجواب : لان التغير في التراكيز يغير فقط في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة .

ثانيا : تاثير تغير الضغط او حجم الاناء على موضع اتزان التفاعل

توضيح : تاثير الضغط يكون فقط تاثيره على المواد في حالتها الغازية ولا تاثير له على المواد في حالتها الصلبة او السائلة .

1 – اذا كان التفاعل مصحوب بنقص في الحجم (بنقص في عدد n)(Δn_g = -)

تعني عبارة نقص في الحجم او نقص في عدد المولات ان عدد مولات المواد الغازية الناتجة في المعادلة الموزونة اقل من عدد مولات المواد الغازية المتفاعلة . مثلا



$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

تذكر: ان Δn_g = - تعني ان المولات الناتجة اقل من المولات المتفاعلة في المعادلة الموزونة

بصورة عامة

إن زيادة الضغط او التقليل من الحجم سيخل في الاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح من موضع اتزانه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اقل أي باتجاه النواتج. بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير .

وإن خفض الضغط او زيادة حجم اناء التفاعل سيخل في الاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح من موضع اتزانه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اكبر أي باتجاه المواد المتفاعلة. بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير .

2 – اذا كان التفاعل مصحوب بزيادة في الحجم (زيادة في عدد n)(Δn_g = +)

تعني عبارة زيادة في الحجم او زيادة في عدد المولات ان عدد مولات المواد الغازية الناتجة في المعادلة الموزونة اكثر من عدد مولات المواد الغازية المتفاعلة . مثلا



$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

تذكر: ان Δn_g = + تعني ان المولات الناتجة اكثر من المولات المتفاعلة في المعادلة الموزونة .

بصورة عامة

إن زيادة الضغط او التقليل من الحجم سيخل في الاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح من موضع اتزانه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اقل أي باتجاه المتفاعلات. بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير .

وإن خفض الضغط او زيادة حجم اناء التفاعل سيخل في الاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح من موضع اتزانه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اقل أي باتجاه المواد الناتجة. بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير .

سؤال / بيّن تاثير زيادة الضغط المسلط (تقليل الحجم) على التفاعل المتزن



$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ وعلى قيمة K_{eq}

الجواب

إن زيادة الضغط او التقليل من الحجم سيخل في الاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح من موضع اتزانه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اقل أي باتجاه تكوين غاز SO_3 . بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير

سؤال / بيّن تاثير خفض الضغط المسلط (زيادة الحجم) على التفاعل المتزن



$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ وعلى قيمة K_{eq}

الجواب / إن خفض الضغط او زيادة حجم اناء التفاعل سيخل في الاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح من موضع اتزانه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اكبر أي باتجاه تكوين غاز SO_2 و O_2 . بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير .

علل : ان تقليص حجم الاناء لتفاعل غازي له Δng = - يؤدي الى زيادة الانتاج .

الجواب : ان تقليص حجم الاناء يجعل التفاعل المتزن ينزاح بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المولات التي تشغل حجما اقل ولما كانت Δng سالبة أي مصحوبة بنقص في الحجم الكلي لذلك ينزاح التفاعل نحو اليمين أي الى زيادة الانتاج .

سؤال / بيّن تاثير خفض الضغط المسلط (زيادة الحجم) على التفاعل المتزن $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ وعلى قيمة K_{eq}



الجواب : ان خفض الضغط او زيادة الحجم سيخل بالاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح موضعه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اكبر أي باتجاه تكوين NO و O_2

. بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير

سؤال / بيّن تاثير زيادة الضغط المسلط (نقص الحجم) على التفاعل المتزن $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ وعلى قيمة K_{eq}



الجواب : ان زيادة الضغط اونقص الحجم سيخل بالاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح موضعه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اقل أي باتجاه تكوين NO_2

بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير .

3 – اذا كان النظام المتزن غير مصحوب بتغير في الحجم (غير مصحوب بتغير عدد المولات) Δng = صفر

تعني هذه العبارة ان عدد مولات المواد الغازية الناتجة تساوي عدد مولات المواد الغازية المتفاعلة في المعادلة الموزونة (عدد المولات متساوية في طرفي المعادلة الموزونة)

بصورة عامة

اذا كان النظام الغازي المتزن غير مصحوب بتغير في الحجم او عدد المولات اي $\Delta n g$ = صفر فلا يؤثر تغير الضغط على كميات المواد المختلفة الموجودة في خليط الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتا وتبقى النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة القيمة أي لا يتغير ثابت الاتزان .

سؤال / بيّن تاثير تغير الضغط المسلط على التفاعل المتزن



$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ وعلى قيمة K_{eq} .

الجواب

كون التفاعل المذكور غير مصحوب بتغير في الحجم (عدد المولات متساوية في طرفي المعادلة) فلا يؤثر تغير الضغط على كميات المواد المختلفة الموجودة في خليط الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتا وتبقى النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة القيمة أي لا يتغير ثابت الاتزان .

الخلاصة :

1 – زيادة الضغط او نقصان الحجم: ينحرف الاتزان باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاقل من غيرها

2 – نقصان الحجم او زيادة الضغط: ينحرف الاتزان باتجاه الطرف ذي عددالمولات الغازية الاكثر من غيرها

اثـــــراء

لا يؤثر تغير الضغط (الحجم) على نظام غير مصحوب بتغير الحجم Δng = صفر

ففي التفاعل الغازي المتزن $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ فان جزيئة واحدة من الهيدروجين تتحد مع جزيئة واحدة من اليود لتكوين جزيئتين من يوديد الهيدروجين وهذا يعني انه لا يحدث تغير في العدد الكلي للجزيئات في اناء التفاعل وبذلك فان التفاعل الامامي والخلفي لا يقاوم التغير الناتج من تغير الحجم اذ يبقى العدد من مولات كل من H_2 و I_2 و HI ثابتا ومما لاشك فيه ان نقصان الحجم مثلا فان تركيز كل مكون يزداد وهذه الزيادة تنطبق على جميع مكونات الخليط على حد سواء فلا يوجد اذن أي تغير في موضع الاتزان .اما في التفاعل الذي تكون فية عدد المولات غير متساوية لكل من النواتج والمتفاعلات

أي $\Delta ng \neq$ صفر مثل $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

فاذا ازداد الضغط الى الضعف مثلا وهذا يقود الى تقليص الحجم الى النصف فان التركيز لجميع المواد سوف تتضاعف وتصبح قيمة حاصل التفاعل اقل من قيمة ثابت الاتزان وهنا سيختل الاتزان ولغرض التخلص من هذه الزيادة يميل التفاعل الى جهة النواتج والتي تمثل اقل عدد من المولات او اقل حجما وعليه سيستهلك من الوضع الجديد اي بعد تغيرالضغط X من النتروجين و 3X من الهيدروجين وتكوين 2X من الامونيا بحيث تتفق نسبة النواتج على المتفاعلات بعد التغير مع نسبتها قبل التغير وفي هذه الحالة لا يتغير الثابت .

ثالثا : تأثير تغير درجة حرارة النظام (التفاعل) المتزن

التفاعلات الماصة للحرارة (ΔH موجبة القيمة) :

هي تفاعلات تمتص طاقة عند حدوثها حيث تكون فيها طاقة المواد الناتجة اكبر من طاقة المواد المتفاعلة .

التفاعلات الباعثة للحرارة (ΔH سالبة القيمة) :

هي تفاعلات تبعث طاقة عند حصولها حيث تكون فيها طاقة المواد المتفاعلة اكبر من طاقة المواد الناتجة.

سؤال : بين نوع التفاعل فيما إذا كان ماصا او باعثا للحرارة


$CaCO_3$ + طاقة $\rightleftharpoons$ $CaO + O_2$ الجواب : ماص للحرارة


$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ + طاقة الجواب : باعث للحرارة


$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \Delta H = -394\ KJ$ الجواب : باعث للحرارة

ملاحظات

1 - عند كتابة الطاقة ضمن المتفاعلات يعني ان التفاعل ماصا للحرارة واذا كتبت ضمن النواتج يعني ان التفاعل باعثا للحرارة واذا كانت اشارة انثالبي التفاعل موجبة دل على ان التفاعل الامامي ماصا للحرارة بينما اذا كانت سالبة دل على ان التفاعل الامامي باعثا للحرارة

2 – التفاعلات الماصة للحرارة عند حصولها يصاحبها امتصاص حرارة بمعنى يحصل انخفاض في حرارة التفاعل (يبرد اناء التفاعل) لحين الوصول لحالة الاتزان . اما التفاعلات الباعثة للحرارة فيصاحبها انبعاث حرارة بمعنى يحصل ارتفاع في حرارة التفاعل (يسخن اناء التفاعل) لحين الوصول الى حالة الاتزان .

3 – ان زيادة درجة حرارة تفاعل متزن ترجح (تزيد) من سرعة التفاعل الماص للحرارة سواء كان امامي او خلفي . اما نقصان درجة التفاعل (تبريد التفاعل) فترجح سرعة التفاعل الباعث للحرارة سواء كان امامي او خلفي

مثال : $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \Delta H = -394\ KJ$ تبريد التفاعل يزيد من سرعة التفاعل الامامي بينما التسخين يزيبد من سرعة التفاعل الخلفي

مثال : $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2 \quad \Delta H = +$ تسخين التفاعل يزيد من سرعة التفاعل الامامي بينما التبريد يزيد من سرعة التفاعل الخلفي

علل/ عند تسخين (زيادة درجة الحرارة) نظام متزن ماص للحرارة ينزاح الاتزان باتجاه النواتج وتزداد قيمة K_{eq}

الجواب / عند زيادة درجة الحرارة لنظام متزن ماصا للحرارة فان الاتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص المتفاعلات جزء من الحرارة لتكوين النواتج وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان.

علل – عند تبريد (خفض درجة الحرارة) نظام متزن ماص للحرارة ينزاح الاتزان نحو المتفاعلات وتقل قيمة K_{eq}

الجواب / عند خفض درجة الحرارة لنظام متزن ماصا للحرارة فان الاتزان ينزاح نحو اليسار بالاتجاه الخلفي لتكوين المتفاعلات وانبعاث كمية من الحرارة تكافيء الحرارة التي خفض اليها النظام حيث يحصل نقص نهائية في تركيز النواتج وزيادة نهائية في تركيز المتفاعلات فتقل قيمة ثابت الاتزان .

علل – عند تسخين (زيادة درجة الحرارة) نظام متزن باعثا للحرارة ينزاح الاتزان باتجاه المتفاعلات وتقل قيمة K_{eq}

الجواب / عند زيادة درجة الحرارة لنظام متزن باعثا للحرارة فان الاتزان ينزاح نحو اليسار بالاتجاه الخلفي لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص النواتج جزء من الحرارة لتكوين المتفاعلات وتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تركيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان

علل / عند تبريد (خفض درجة الحرارة) نظام متزن باعثا للحرارة ينزاح الاتزان باتجاه النواتج وتزداد قيمة K_{eq}

الجواب / عند خفض درجة الحرارة لنظام متزن باعثا للحرارة فان الاتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي لتكوين النواتج باعثا حرارة تكافيء جزء من الحرارة التي خفض اليها التفاعل وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزاد

علل: لا يلاحظ أي تغير في الحرارة للتفاعلات التي تكون في حالة التوازن .
الجواب / لأن سرعة التفاعل الأمامي تكون مساوية لسرعة التفاعل الخلفي فتصبح الحرارة المنبعثة او الممتصة في التفاعل الأمامي مساوية للحرارة المنبعثة أو الممتصة للتفاعل الخلفي .

تاثير العامل المساعد على اتزان التفاعل

لا تؤثر اضافة العامل المساعد على حالة الاتزان ولا على قيمة ثابت الاتزان . لانه لا يؤثر على تراكيز خليط الاتزان ولكنه يؤثر في طاقة التنشيط مما يؤثر فقط على السرعة التي يصل اليها التفاعل لحالة الاتزان حيث يزيد من سرعتي التفاعل الامامي والخلفي بنفس المقدار فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة عالية في وجود العامل المساعد منها في عدم وجودة.

2-12: العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان

عند ثبوت درجة احرارة فان التغير في التركيز او الضغط او الحجم على التفاعلات المتزنة سيغير من موضع الاتزان الا ان هذه التغيرات لا تؤثر على قيمة ثابت الاتزان لان النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات تبقى ثابتة . وعليه لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الا بتغير درجة الحرارة فقط حيث تزداد قيمة K_{eq} عندما ينزاح التفاعل نحول اليمين وتقل عندما ينزاح التفاعل نحو اليسار لان K_{eq} يتناسب طرديا مع تراكيز النواتج وعكسيا مع تراكيز المتفاعلات.

مثال 2 – 14
للتفاعل المتزن الاتي $2HgO_{s} \rightleftharpoons 2Hg_{L} + O_{2g}$ اذا علمت ان ΔH للتفاعل تساوي -181 KJ عند د رجة حرارة 298 K للتفاعل تساوي 3.2×10^{20} بين هل ان قيمة K_p عند 500K اكبر أم اقل من قيمتها عند 298 K للتفاعل نفسه ؟

الجواب
ان التفاعل باعث للحرارة فعند زيادة درجة الحرارة المؤثرة على التفاعل يتجة نحو اليسار وذلك للتخلص من الفائض من الحرارة وبالتالي تقل تراكيز النواتج عند الاتزان وتزداد تراكيز المتفاعلات فتقل قيمة K_p لهذا التفاعل بدرجة 500 K

مثال 2 - 15 / ما تأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان للتفاعل المتزن



$N_2F_4 \rightleftharpoons 2\,NF_2 \quad \Delta H = 38.5\ KJ$

1) تسخين خليط الاتزان في اناء مغلق(2) سحب N_2F_4 من خليط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة والضغط

3) خفض الضغط على خليط متزن بدرجة حرارة ثابتة (4) اضافة العامل المساعد الى خليط الاتزان

الجواب

1 - تشير قيمة ΔH ان التفاعل ماص للحرارة فعند التسخين ينزاح التفاعل نحو اليمين باتجاه التفاعل الماص للحرارة للتخلص من الحرارة الفائضة . وان ثابت الاتزان يزداد والسبب هو حصول زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان لان ثابت الاتزان يتناسب طرديا مع تراكيز النواتج وعكسيا مع تراكيز المتفاعلات .

2) عند سحب N_2F_4 يقل تركيزه في الخليط ولغرض سد النقص الحاصل يزاح التفاعل نحو اليسار أما ثابت الاتزان فلا يتاثر .

3) عند تخفيض الضغط ينزاح التفاعل باتجاه المولات الأكبر اي بالاتجاه الامامي وثابت الاتزان لا يتأثر .

4) العامل المساعد يخفض طاقة التنشيط أي انه يزيد من السرعة التي يصل بها التفاعل الى حالة الاتزان لذلك لا يؤثر على حالة الاتزان ولا على ثابت الاتزان.

تمرين 2-17 : التفاعل الغازي المتزن الاتي $2BrF_5 \rightleftharpoons Br_2 + 5F_2$ ΔH للتفاعل تساوي 858KJ عند درجة 1000 K و $K_P = 7.4 \times 10^{-16}$ بين هل قيمة K_P عند 1500 K للتفاعل اكبر ام اقل من قيمتها عند 1000K

الجواب

ΔH موجبة اذن التفاعل ماص للحرارة وعند رفع درجة الحرارة يتجه التفاعل نحو اليمين للتخلص من الفائض من الحرارة وبالتالي تزداد تراكيز النواتج وتقل تراكيز المتفاعلات فتزداد قيمة k_p لهذا التفاعل عند 1500 K

تمرين 2 - 18

للتفاعل المتزن $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ $\Delta H = 284\ KJ$ ما تاثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وثابت الاتزان (1) زيادة الضغط على التفاعل بانقاص حجم الاناء (2) باضافة مزيد من O_2
(3) خفض درجة الحرارة (4) اضافة عامل مساعد

الجواب

العامل	حالة الاتزان	ثابت الاتزان
زيادة الضغط	ينزاح باتجاه النواتج	لا يتاثر
إضافة مزيد من O_2	ينزاح باتجاه النواتج	لا يتاثر
خفض درجة الحرارة	ينزاح باتجاه المتفاعلات	تقل قيمته
إضافة عامل مساعد	لا تتاثر حالة الاتزان	لا يتاثر

تمرين 2 - 19

يصل مزيج الغازات C_2H_4 و H_2 و C_2H_6 الموضوع في وعاء مغلق عند 25 C الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي $C_2H_6 + 137KJ \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$ صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى زيادة (رفع) كمية C_2H_6 الناتجة من هذا التفاعل .

الجواب

1 – اضافة مزيد من الهيدروجين و الايثلين بشكل مستمر.

2 – سحب كميات من الايثان بشكل مستمر .

3– زيادة الضغط على اناء التفاعل او تقليل حجمه.

4 - تبريد اناء التفاعل المستمر فمن معادلة التفاعل الحرارية يظهر ان التفاعل باعثا للحرارة

5 – اضافة عامل مساعد للوصول الى حالة الاتزان بسرعة اكبر (هذه الحالة تتم قبل ان يصل التفاعل الى حالة الاتزان

2-13: حلول اسئلة الاتزان الكيميائي

س 2-1 : املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها (الاجوبة)

1 – الناتجة (معلومة/ كون التفاعل باعث للحرارة)

2 – باعث (معلومة/ ازدادت قيمة الثابت بالتبريد)

3 – ترتفع (معلومة / كون التفاعل باعث للحرارة)

4 – زيادة او رفع(معلومة/يترجح التفاعل الخلفي)

5 – خفض (معلومة / يترج التفاعل الامامي)

6 – ازدياد (معلومة / التفاعل ماص للحرارة)

7 – الضغط (معلومة / عدد المولات متساوية)

8 – خفض (معلومة / التفاعل باعث للحرارة)

9 - 3 atm (معلومة/ طبق علاقة k_p)

10–الموادالناتجة(معلومة/ ثابت الاتزان كبيرجدا)

11 - اكبر (معلومة/ Δn_g سالبة القيمة)

12 – الناتجة

13 – المتفاعلات

14 - طردية

15 – المتفاعلات , لا يتاثر

16 – لا يتاثر

17 - صفر

18 - الخلفي

19 – زيادة

20 – اكبر (معلومة / Δn_g موجبة القيمة

س 2-2 : اختر الجواب الصحيح (الاجوبة)

1 – باتجاه المواد المتفاعلة ($Q>K$)

2 – يزداد الضغط (يرجح التفاعل الخلفي)

3 – $1x\ 10^{-5}$ (طبق علاقة K_P)

4 – كل الاجابات خاطئة ($K_{C2} = 1 / (K_{C1})^2$)

5 – نضيف HCl (التفاعل امامي)

6 – نقص $Cr_2O_7^{=}$ (نقص تركيز الحامض بتفاعله مع الحامض)

7 – 0.03 (طبق علاقة k_p و k_c)

(8) 0.2

9 – كل الاجابات خاطئة

س 2-2 فرع 8 :

للتفاعل الغازي المتزن $2Br \rightleftharpoons Br_2$ قيمة k_p عند الاتزان 2558.4 بدرجة حرارة 4000 k وقيمة k_f بدلالة التراكيز المولارية تساوي 1.56 فان قيمة k_b تساوي ....

الحل

$$\Delta n\ g = \sum n_g\ _{products} - \sum n_g\ _{reactants}$$

$$\Delta n\ g = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = k_c\ (RT)^{\Delta n\ g}$$

$$2558.4 = K_C \times (0.082 \times 4000)$$

$$K_C = 7.8$$

$$K_c = \frac{K_f}{K_b} \Longrightarrow 7.8 = \frac{1.56}{k_b} \Longrightarrow k_b = 0.2$$

س 2 – 3 : علل مما ياتي :

1 – زيادة حجم اناء التفاعل لتفاعل غازي Δn_g Reactants > Δn_g Products يؤدي الى خفض المنتوج

ج / عند زيادة حجم الاناء يتجه التفاعل نحو المولات الاكبر والتي هي في هذا التفاعل مولات المواد المتفاعلة لذا ستقل كمية المنتوج .

2 – في التفاعل الافتراضي المتزن: طاقة + $B_g \rightleftharpoons A_g$ لا تتغير حرارة التفاعل عند زيادة الضغط الكلي

ج / عند زيادة الضغط فان التفاعل يتجه نحو المولات الاقل ولان هذا التفاعل فيه عدد المولات متساوي في طرفي المعادلة فلا تؤثر زيادة الضغط على كميات المواد الموجودة في خليط الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتا وتصبح سرعة التفاعل الامامي الباعث للحرارة تساوي سرعة التفاعل الخلفي الماص لحرارة أي ان كمية الحرارة المنبعثة تساوي كمية الحرارة الممتصة .

3- قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جدا

ج / كونها تفاعلات تامة اذ تستهلك فيها جميع او احد تراكيزالمواد المتفاعلة الى نواتج ولما كان ثابت الاتزان يتناسب طرديا مع تراكيز النواتج اذن ستكون قيمته كبيرة جدا .

4 – ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما $K_C = 0.3$, $Q = 1$

ج / وذلك لان حاصل التفاعل اكبر من ثابت الاتزان مما يتسبب في ازاحة الاتزان من اليمين الى اليسار أي باتجاه التفاعل الباعث للحرارة فترتفع حرارة الاناء .

5 – يُعدُّ التفاعل باعثا للحرارة اذا انخفضت قيمة K_C للتفاعل عند ذيادة درجة حرارة التفاعل .

ج / لان انخفاض قيمة ثابت الاتزان تعني ان تراكيز النواتج انخفضت وزادت تراكيز المتفاعلات بعد رفع درجة الحرارة بمعنى ان اتجاه الاتزان سيكون خلفي بارتفاع د درجة الحرارة نستنتج ان التفاعل الخلفي ماصا للحرارة والامامي باعث للحرارة وعليه يعد هذا التفاعل باعثا للحرارة .

6 – قيمة K_C تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة .

ج / عند رفع درجة الحرارة لتفاعل متزن ماصا للحرارة فان الاتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص المتفاعلات جزء من الحرارة لتكوين النواتج وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان لان قيمته تتناسب طرديا مع تراكيز النواتج وعكسيا مع تراكيز المتفاعلات .

7 – زيالدة الضغط على خليط متوازن $\Delta n_g = +1$ فان الاتزان ينزاح باتجاه المتفاعلات .

ج / لان قيمة Δn_g موجبة أي ان عدد المولات الناتجة اكبر من عدد المولات المتفاعلة وعند زيادة الضغط يتجه التفاعل نحو المولات الاقل لذا فانه يتجه نحو مولات المواد المتفاعلة

8 – تتوقف بعض التفاعلات تماما بينما تظهر تفاعلات اخرى وكانها متوقفة.

ج/ تتوقف بعض التفاعلات لأنها تفاعلات غير انعكاسية تحدث باتجاه واحد لتكوين النواتج وتستمر إلى أن يتم استهلاك تركيز إحدى أو جميع المواد المتفاعلة . أما التي تظهر وكأنها متوقفة لأنها تفاعلات مستمرة تحدث باتجاهين وتصل إلى حالة توازن ديناميكي تصبح فيه التراكيز ثابتة و سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي .

9 – في التفاعل الغازي المتزن الاتي $SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2 +$ طاقة ترتفع حرارة التفاعل عند اضافة غاز SO_2 الى خليط الاتزان .

ج / من المعادلة يظهر ان التفاعل ماصا للحرارة والتفاعل الخلفي باعث للحرارة وعند اضافة SO_2 الى خليط الاتزان سيخل في حالة الاتزان ويزاح التفاعل نحو اليسار أي باتجاه التفاعل الباعث للحرارة فترتفع حرارة التفاعل .

س 2-5 : التفاعل الغازي المتزن الباعث للحرارة: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ كيف تتغيير حالة الاتزان ولماذا ؟ عند

1- زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن

2- رفع درجة حرارة اناء التفاعل

3- سحب غاز N_2O_4 المتكون عن الاتزان

الجواب

1: سيختل الاتزان حيث يزيح موضعه بالاتجاه الامامي أي باتجاه تكوين N_2O_4 لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة بالضغط المسلط والعودة بالاتزان ثانية بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير.

2: رفع درجة حرارة اناء التفاعل : يترجح التفاعل الماص للحرارة وهو التفاعل الخلفي لغرض التخلص من الزيادة في درجة الحرارة فتزداد تراكيز المتفاعلات وتقل تراكيز النواتج وبالتالي تقل قيمة ثابت الاتزان.

3- سحب غاز N_2O_4 المتكون عن الاتزان : يؤدي الى خفض تركيز N_2O_4 فيختل الاتزان حيث يزيح موضعه بالاتجاه الامامي لسد النقص الحاصل في N_2O_4 ثم العودة بالاتزان ثانية ولكن بموضع اخر وان قيمة ثابت الاتزان لا تتغير .

س 2-6 التفاعل الغازي المتزن الاتي $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5\,(S)}$ انثالبي التفاعل تساوي 92.5 KJ/mole ما تاثير كل من العوامل التالية على حالة اتزان وثابت الاتزان :

1 – خفض درجة الحرارة
2 – اضافة زيادة من Cl_2 الى خليط الاتزان
3 – سحب PCl_3 من خليط الاتزان
4 – زيادة الضغط على خليط الاتزان
5 – اضافة عامل مساعد

الجواب:

1 –الاتزان ينزاح بالاتجاه الخلفي لتكوين المتفاعلات وانبعاث كمية من الحرارة تكافيء الحرارة التي خفض اليها النظام حيث يحصل نقص نهائي في تركيز النواتج وزيادة نهائية في تركيز المتفاعلات فتقل قيمة ثابت الاتزان .

2 - يزداد تركيزها عما كان عليه عند الاتزان فيختل الاتزان ولغرض التخلص من هذه الزيادة الحاصلة يزاح الاتزان باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من التركيز المضاف أي يزاح من اليمين الى اليسار لتصل المواد الى حالة اتزان جديد في موضع اتزان جديد وتبقى قيمة ثابت الاتزان ثابتة .

3 - ينقص تركيزها فيختل الاتزان ولغرض سد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص أي يزاح من اليسار الى اليمين لتصل المواد الى حالة اتزان جديد في موضع جديد وتبقى قيمة ثابت الاتزان ثابتة .

4 - ان زيادة الضغط سيخل بالاتزان فيزيح موضعه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اقل أي باتجاه تكوين PCl_5 بحيث تبقى قيمة النسبة بين تراكيز النواتج الى المتفاعلات ثابتة أي يبقى ثابت الاتزان ثابتا لا يتغير .

5 - لا يؤثر العامل المساعد على حالة الاتزان ولا على قيمة ثابت الاتزان لانه لا يؤثر على تراكيز خليط الاتزان ولكنه يخفض طاقة التنشيط وبالتالي يزيد السرعة التي يصل اليها التفاعل لحالة الاتزان

س 2-7 التفاعل المتزن الاتي $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي 198.2 KJ – ماذا يحدث لتراكيز SO_2 , SO_3 , O_2 عند الاتزان بعد
1 – زيادة درجة الحرارة
2 – تقليل الضغط المسلط على التفاعل
3 – زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان
4 – اضافة عامل مساعد

الجواب

العامل	*[SO_3]*	*[O_2]*	*[SO_2]*
زيادة درجة الحرارة	يقل	يزداد	يزداد
تقليل الضغط المسلط	يقل	يزداد	يزداد
زيادة تركيز SO_2	يزداد	يقل	يقل بعد الزيادة
اضافة عامل مساعد	لا يتاثر	لا يتاثر	لا يتاثر

س 2-8 /هل يؤدي دائما رفع درجة الحرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تركيز النواتج ؟ اذا كانت اجابتك بالنفي فما التفاعلات التي تؤدي او لا تؤدي الى زيادة النواتج ؟ بين ذلك مع ذكر الامثلة

الجواب :

لا يؤدي دائما رفع درجة حرارة أي تفاعل في حالة الاتزان الى زيادة تركيز النواتج..
من امثلة ذلك

1 – رفع درجة الحرارة لاي تفاعل متزن ماص للحرارة يزيد من تركيز نواتجه لان التسخين يرجح التفاعل الامامي باتجاه النواتج .

2 – رفع درجة حرارة تفاعل متزن باعث للحرارة يؤدي الى نقصان في تركيز النواتج لان التسخين يرجح التفاعل الخلفي باتجاه المتفاعلات .

سؤال 2-9 - التفاعل الآتي المتزن الباعث للحرارة : $2PbS_{(s)} + 3O_2 \rightleftharpoons 2PbO_{(s)} + 2SO_2$

وضح تأثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وقيمه ثابت الاتزان :

1- خفض الضغط المسلط على التفاعل

2- تبريد اناء التفاعل

الجواب

1-يزيح التفاعل نحو المولات الاكبراي نحو المتفاعلات لغرض سد النقص الحاص في الضغط ثم العودة بالاتزان ثانية . وان قيمة ثابت الاتزان لا تتغير لان النسبة بين النواتج والمتفاعلات تبقى ثابتة .

2-تبريد اناء التفاعل : يختل الاتزان بالاتجاه الامامي الباعث للحرارة لسد النقص الحاصل بدرجة الحرارة فتزداد تراكيز النواتج وتقل تراكيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

س 2 – 10 /التفاعل الاتي الماص للحرارة يجري في اناء مغلق



$$CaCO_{3\,s} \rightleftharpoons CO_{2\,g} + CaO_{s}$$

ماذا يجري للتفاعل المتزن عند الاتي :

1 – تقليل حجم الاناء

2 – اضافة مزيد من CaO لخليط الاتزان

3 – سحب جزء من $CaCO_3$ من خليط الاتزان

4 – اضافة مزيد من غاز CO_2 الى خليط الاتزان

5 – زيادة درجة الحرارة

الجواب

1 –ينزاح التفاعل نحو مولات الغازات الاقل في معادلة التفاعل لذا ينزاح بالاتجاه الخلفي .

2 - لا يؤثر لان CaO مادة صلبة تركيزها ثابت .

3 - لا يؤثر لان $CaCO_3$ مادة صلبة تركيزها ثابت .

4 - يزداد تركيزها عما كان عليه عند الاتزان فيختل الاتزان ولغرض التخلص من هذه الزيادة الحاصلة يزاح الاتزان باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من التركيز المضاف أي يزاح من اليمين الى اليسار لتصل المواد الى حالة اتزان جديد في موضع اتزان جديد .

5 - زيادة درجة الحرارة ستزيح التفاعل بالاتجاه الامامي أي باتجاه تكوين غاز CO_2 و CaO فتحصل زيادة نهائية في تركيز الغاز فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

س 2-11: عند تسخين غاز NOCl النقي الى درجة 240 C في اناء معلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادلة $2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2\,(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي 1atm والضغط الجزئي لغاز NOCl يساوي 0.64 atm احسب

1- الضغوط الجزئية لكل من NO و Cl_2

2 – ثابت الاتزان K_C للتفاعل عند نفس درجة الحرارة

الحل

1- الضغوط الجزئية لكل من NO وCl_2



$$2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

ضغط ابتدائي	y	0	0
التغير	-2x	+2x	+x
عند الاتزان	0.64	2x	x

$$T_K = 240 + 273 = 513\ K$$

$$P_T = P_{Cl_2} + P_{NO} + P_{NOCl}$$

$$1atm = X + 2X + 0.64\ atm$$

$X = 0.12\ atm$ ويمثل الضغط الجزئي لغاز الكلور

$2X = 2 \times 0.12 = 0.24\ atm$ الضغط الجزئي لـ NO

2 – ثابت الاتزان K_C للتفاعل عند نفس درجة الحرارة

$$K_P = \frac{P_{Cl2} \times P^2_{NO}}{P^2_{NOCl}} = \frac{(0.24)^2 (0.12)}{(064)} = 0.017$$

$$K_P = K_C\ (RT)^{\Delta n g}$$
$$0.017 = K_C \times (0.082 \times 513K)^{3-2}$$
$$K_C = 4 \times 10^{-4}$$

س 2 – 12 التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد $2NO_{2\,g} \rightleftharpoons N_2O_{4\,g}$

وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئية $P_{N2O4} =$

$P_{NO2} = 1.56atm$, $0.377atm$ عند درجة حرارة $100\ C$ احسب

1 – K_P و K_C

2 - ماذا يحدث للضغوط الجزئية للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد

الحل

$$T = 100 + 273 = 373\ k$$

$$K_P = \frac{P^2_{NO2}}{P_{N2O4}} = \frac{(1.56)^2}{0.377} = 6.455$$

$$K_P = K_C\ (RT)^{\Delta n g}$$

$$6.455 = K_C\ (0.082 \times 373) \Longrightarrow K_C = 0.21$$

2 - لا يحدث تغيير بالضغوط الجزئية بعد إضافة العامل المساعد .

س 2 – 13 / للتفاعل الانعكاسي $2B_{g} \rightleftharpoons A_{g}$ من خلال الجدول التالي احسب K_p و K_c للتفاعل بدرجات الحرارة المختلفة ثم بين هل ان التفاعل ماص ام باعث

C^{o}	B mol / L	A mol/ L
200	0.843	0.0125
300	0.764	0.171
400	0.724	0.250

الجواب

نحسب كل من K_p و K_c لكل تجربة

التجربة الأولى عند 200 سيليزي $K_c = 56.85$ و $K_p = 2204.64$

التجربة الثانية عند درجة 300 سيليزي $K_c = 3.41$ و $K_p = 160.27$

التجربة الثالثة عند 400 سيليزي $K_c = 2.09$ و $K_p = 115.32$

يمكن التكهن بان التفاعل باعثا للحرارة من :

أولا : انخفاض قيمة الثابت بارتفاع درجة الحرارة . أي ان التفاعل ينزاح نحو المتفاعلات وبما ان ارتفاع درجة الحرارة تزيح الاتزان باتجاه الماص للحرارة اذن التفاعل الخلفي ماص للحرارة نستنتج ان التفاعل الامامي باعث للحرارة .

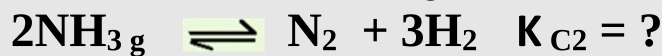
ثانيا : من ملاحظة قيم التراكيز المعطاة يلاحظ ان تركيز A يزداد بارتفاع درجة الحرارة بينما تركيز B ينخفض مما يعني ان التفاعل ينزاح نحو اليسار بارتفاع درجة الحرارة مما يدل على ان التفاعل باعث للحرارة .

س 2 – 14 / يتزن التفاعل الاتي $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_{3\,g}$ عند درجة $377^{\circ}C$ وقيمة K_C تساوي 1.69 احسب قيم ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية وبنفس درجة الحرارة

الحل : فرع أ



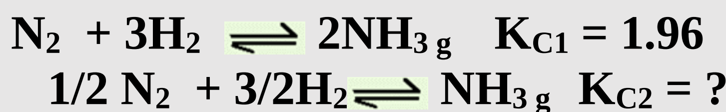
$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_{3\,g} \qquad K_{C1} = 1.96$$



$$2NH_{3\,g} \rightleftharpoons N_2 + 3H_2 \qquad K_{C2} = ?$$

$$K_{C2} = 1/ K_{C1} \Rightarrow K_{C2} = 0.51$$

فرع ب



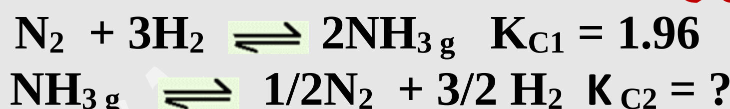
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_{3\,g} \quad K_{C1} = 1.96$

$1/2\ N_2 + 3/2H_2 \rightleftharpoons NH_{3\,g} \quad K_{C2} = ?$

$$K_{C2} = \sqrt{K_{C1}}$$

$$K_{C2} = 1.4$$

فرع ج



$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_{3\,g} \quad K_{C1} = 1.96$

$NH_{3\,g} \rightleftharpoons 1/2N_2 + 3/2\ H_2 \quad K_{C2} = ?$

$$K_{C2} = 1 / \sqrt{K_{C1}}$$

$$K_{C2} = 0.71$$

$\alpha + 2x = 6$ تركيز المادة A عند الاتزان

السؤال 16-2 :

في التفاعل الافتراضي التالي $2A + B \rightleftharpoons 3C$ في اناء حجمه لتر وضع 3mol من B مع مولات مختلفة من كل من A , C وعند وصول التفاعل حالة الاتزان وجد ان الاناء يحتوي 6 mol من C وكذلك 6 mol من A ماعدا مولات كل من A , C قبل بدء التفاعل علما بان Kc للتفاعل يساوي 1.5

الحل : $M = n \qquad V = 1\ L$

((نحدد اتجاه التفاعل اولا من علاقة ثابت الاتزان))

$2A + B \rightleftharpoons 3C$

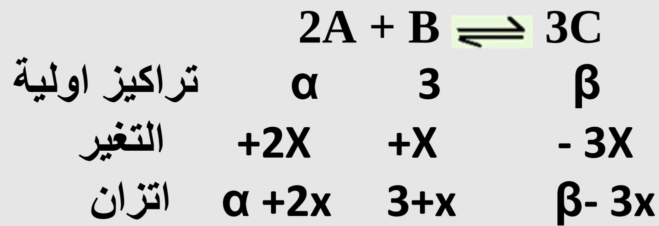
عند الاتزان 6 [B] 6

$$K_c = \frac{[C]^3}{[A]^2\,[B]}$$

$$1.5 = \frac{(6)^3}{(6)^2 \times [B]}$$

$[B] = 4$ عند الاتزان

ولكن $[B] = 3$ قبل التفاعل اذن اتجاه التفاعل خلفي



$2A + B \rightleftharpoons 3C$

تراكيز اولية	α	3	β
التغير	+2X	+X	- 3X
اتزان	α +2x	3+x	β- 3x

$3 + X = 4$ تركيز المادة B عند الاتزان

$X = 1$ التغير

$\alpha = 4\ mol$ يمثل مولات المادة A قبل التفاعل

$\beta - 3x = 6$ تركيز المادة C عند الاتزان

$\beta = 9\ mol$ يمثل مولات المادة C قبل التفاعل

س 2 – 17

ثابت الاتزان k_c يساوي 19.9 بدرجة حرارة 2500k للتفاعل الانعكاسي



$Cl_{2\,g} + F_{2\,g} \rightleftharpoons 2ClF$

ماذا يحدث للوصول لحالة الاتزان اذا كانت تراكيز الخليط $[ClF] = 1.2\ M$, $[F_2] = 1\ M$, $[Cl_2] = 0.2M$

الحل

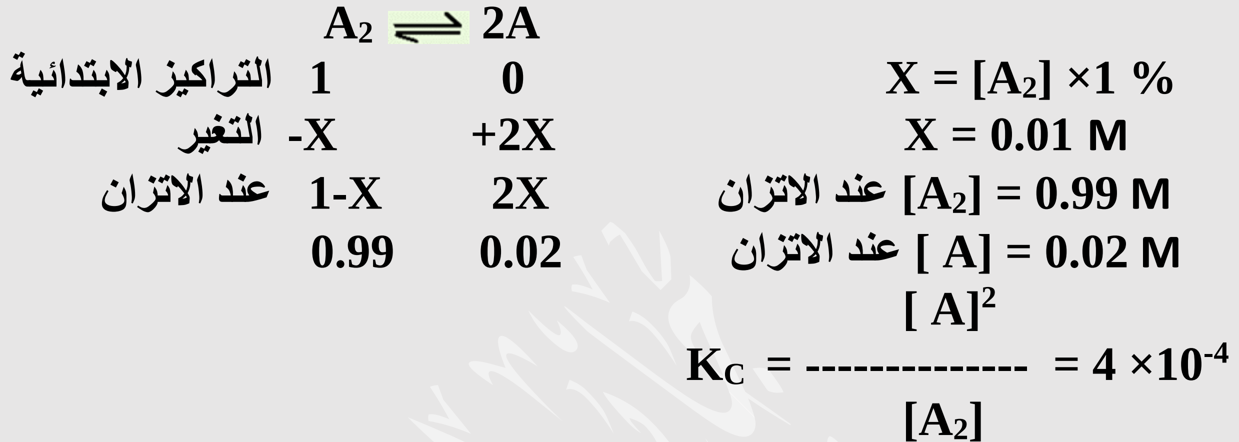
$$Q = \frac{[ClF]^2}{[Cl_2]\,[F_2]} = 7.2$$

اذن $K > Q$ وعليه سيختل الاتزان ويزاح نحو اليمين حتى تتساوى قيمة Q مع K ليعود التفاعل الى حالة الاتزان مرة أخرى

س 2-18 : للتفاعل $2B_{g} \rightleftharpoons A_{2\,g}$ وجد انه عند وضع مول من A_2 في اناء التفاعل حجمه لتر واحد عند STP يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد انه يتحلل 1% من A_2. ما قيمة K_C للتفاعل ؟ وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع 0.01M من A_2 وعند ظروف التفاعل نفسها ؟

الحل

حجم اناء التفاعل يساوي لتر اذن عدد المولات تمثل التركيز المولاري



$$A_2 \rightleftharpoons 2A$$

	A_2	$2A$
التراكيز الابتدائية	1	0
التغير	-X	+2X
عند الاتزان	1-X	2X
	0.99	0.02

$X = [A_2] \times 1\ \%$

$X = 0.01\ M$

عند الاتزان $[A_2] = 0.99\ M$

عند الاتزان $[A] = 0.02\ M$

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} = 4 \times 10^{-4}$$

ثانيا :

$$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]} \Rightarrow 4 \times 10^{-4} = \frac{[A]^2}{0.01} \Rightarrow [A] = 2 \times 10^{-3}\ M$$

س 2-19 للتفاعل المتزن الاتي $ab \rightleftharpoons 3A$ وجد ان k_c يساوي 147.6 وبدلالة K_P يساوي 6 وبدرجة حرارة 27C جد قيمة a في المعادلة .

الحل

$T = 27 + 273 = 300\ k$

$K_C = K_P\ (RT)^{-\Delta n\ g}$

$147.6 = 6 \times (0.082 \times 300)^{-(a-3)}$

$(24.6)^{-a+3} = (24.6)^1$ اذا تساوت الاساسات تساوت الاسس

$-a+3 = 1 \Rightarrow a = 2$

س2-20 / التفاعل $Ni_{s} + CO_{2\,g} \rightleftharpoons NiO_{s} + CO_{g}$ بدرجة حرارة $727^{\circ} C$ وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Torr والضغط الكلي يساوي 1atm ما ثابت الاتزان للتفاعل .

الحل :

$$P_T = P_{CO2} + P_{CO}$$

$$670 = P_{CO2} + 304$$

$$P_{CO2} = 456 \text{ Torr}$$

$$K_P = \frac{P_{CO2}}{P_{CO}} = 1.5$$

$$K_P = K_C \, (RT)^{\Delta n\, g}$$

$$\Delta n\, g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g\ reactants}$$

$$\Delta n\, g = 1 - 1 = 0$$

اذن $K_P = K_C$

وعليه فان $K_C = 1.5$

س 2 – 21 : في التفاعل الغازي $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ وجد ان ضغط PCl_3 الجزئي ضعف ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجة حرارة معينة وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1 atm فاذا علمت ان $K_P = 1/6$ فما ضغطا غازي Cl_2 و PCl_3 في بداية التفاعل ؟

الحل : نفرض الضغط الجزئي للكلور = p



$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

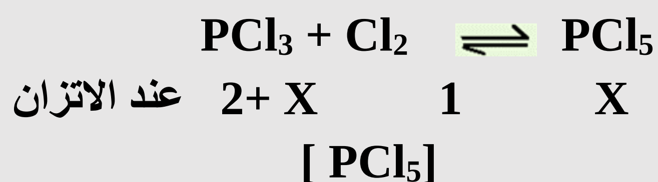
PCl_5	Cl_2	PCl_3
0.0	p	2p
+X	-X	-X
X	P-X	2P –X

P – X = 1 الضغط الجزئي للكلور عند الاتزان

او p = 1 + X --------1

2P –X = 2 (1+X) – X الضغط الجزئي لـ PCl_3 عند الاتزان

= 2 +X الضغط الجزئي لـ PCl_3 عند الاتزان



$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$$

عند الاتزان $2+X$ $\quad 1 \quad$ X

$$K_C = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3]\,[Cl_2]}$$

$$\frac{1}{6} = \frac{X}{(2+X)\,(1)} =$$

$X = 0.4$ atm

بالتعويض في معادلة رقم 1

$p = 1 + X$

$P = 1 + 0.4$

$P = 1.4$ atm يمثل قيمتي ضغطي غاز الكلور و غاز ثلاثي كلوريد الفسفور في بداية التفاعل



س 2 – 22 / التفاعل الغازي (الباعث للحرارة) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ في اناء تفاعل حجمه لتر واحد وضعت مولات متساوية من غازي الهيدروجين واليود وضعفها من غاز يوديد الهيدروجين فوجد ان حرارة الاناء ارتفعت لحين استتباب حالة الاتزان ووجد ان الاناء يحتوي على 1 mole من HI و 2 mole من I_2 و 2 mole من H_2 احسب : (1) تراكيز مكونات مزيج التفاعل قبل بدء التفاعل (2) K_C للتفاعل

الحل /

(1) تراكيز مكونات مزيج التفاعل قبل بدء التفاعل

نفرض تركيز كل من $H_2 , I_2 = \alpha$ اذن تركيز $HI = 2\alpha$

لتحديد اتجاه التفاعل يمكن اختيار احدى الطريقتين الاتيتين

الطريقة الأولى :

بما ان التفاعل باعث للحرارة وقد ارتفعت حرارة التفاعل بعد وضع المواد اذن اتجاه التفاعل نحو الامام

الطريقة الثانية : عن طريق الزيادة والنقصان في تراكيز المواد حيث نلاحظ

$[I_2] , [H_2] > [HI]$ قبل التفاعل

$[I_2] , [H_2] < [HI]$ عند الاتزان

اذن اتجاه التفاعل امامي

الطريقة الثالثة :

من مقارنة قيمتي كل من Q و K_C

إيجاد قيمة Q

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$$

التراكيز الابتدائية α α 2α

$$Q = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(\alpha)^2}{(2\alpha)^2} = 0.25$$

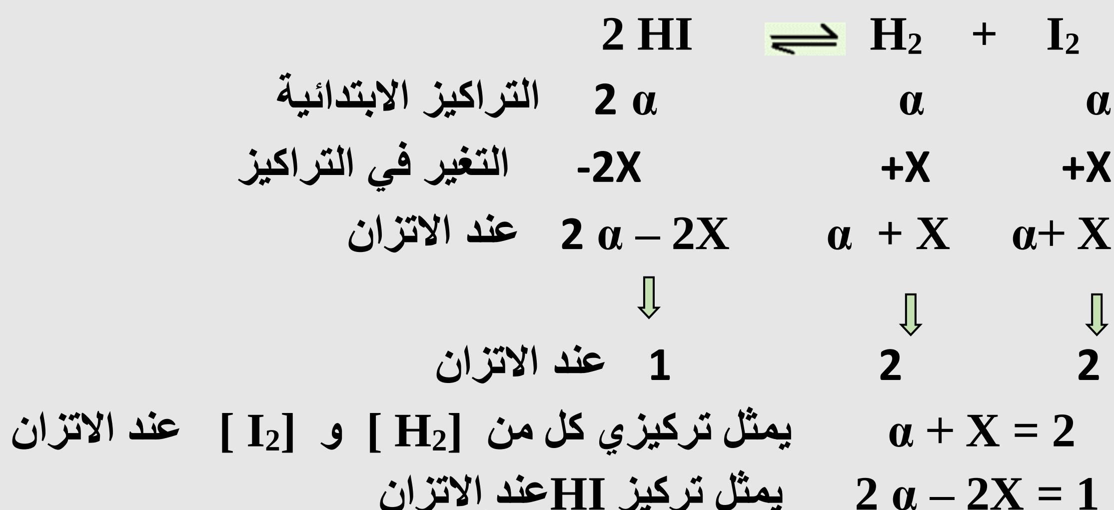
إيجاد قيمة K_C

$$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$$

تراكيز عند الاتزان 2 2 1

$$K_C = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(2)^2}{(1)^2} = 4$$

$K_C > Q$ اتجاه التفاعل امامي



$I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,HI$

	I_2	H_2	$2\,HI$
التراكيز الابتدائية	α	α	2α
التغير في التراكيز	$+X$	$+X$	$-2X$
عند الاتزان	$\alpha + X$	$\alpha + X$	$2\alpha - 2X$
عند الاتزان	2	2	1

$\alpha + X = 2$ يمثل تركيزي كل من $[H_2]$ و $[I_2]$ عند الاتزان

$2\alpha - 2X = 1$ يمثل تركيز HI عند الاتزان

لايجاد قيمة α يمكن ان نتبع احدى الطريقتين الرياضيتين

الطريقة الأولى	الطريقة الثانية
نعيد ترتيب المعادلتين الانيتين ثم نجري عملية جمع للمعادلتين $2\alpha + 2X = 4$ $2\alpha - 2X = 1$ --------------- جمع $4\alpha = 5$ $\alpha = 1.25$	$\alpha + X = 2$ $X = 2 - \alpha$ نعوض قيمة X في المعادلة $2\alpha - 2X = 1$ $2\alpha - 2(2 - \alpha) = 1$ $2\alpha - 4 + 2\alpha = 1$ $4\alpha = 5$ $\alpha = 1.25$

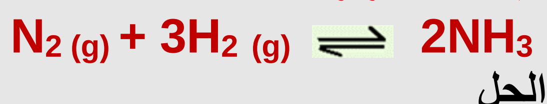
1.25 M = تركيزي كل من $[H_2]$ و $[I_2]$ قبل التفاعل

2.5 M = تركيز HI قبل التفاعل

(2) حساب K_C للتفاعل

$K_C = 4$ كما مر في خطوات الحل السابقة

س 23-2 / صنّف اربع اجراءات تؤدي الى رفع المنتوج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحرارة



$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_3$

الحل

1 – زيادة الضغط 2 – تبريد الاناء 3 – سحب مستمر من تركيز الامونيا

4 – اضافة مستمرة لغازي النتروجين والهيدروجين

س 2 – 24 : للتفاعل الغازي $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ وفي اناء حجمه لتر واحدة تم خلط مولات متساوية من CO_2 و H_2 وبدرجة حرارة 2000 K وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكلية لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mole ما تراكيز خليط الاتزان علما ان ثابت الاتزان $K_c = 4$ ؟

الحل : حجم الاناء لتر اذن عدد المولات تمثل المولارية

نفرض تركيزي كل من $CO_2 , H_2 = \alpha$

	CO_2	$+ H_2$	$\rightleftharpoons$ CO	$+ H_2O$
تراكيز ابتدائية	α	α	0	0
التغير في التراكيز	$- X$	$-X$	$+X$	$+X$
عند الاتزان	$\alpha - X$	$\alpha - X$	X	X

عند الاتزان $[H_2O] + [CO] + [H_2] + [CO_2] = 3$

$\alpha - X + \alpha - X + X + X = 3 \Rightarrow 2\alpha = 3$

$\alpha = 1.5$ تركيز كل من CO_2 , H_2 قبل الاتزان

$$K_C = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} \Rightarrow 4 = \frac{X^2}{(\alpha - X)^2}$$

$$4 = \frac{X^2}{(1.5 - X)^2}$$

اذن $X = 1$

تركيز كل من CO و H_2O = 1 mol / L

تركيز كل من CO_2 و H_2 = 0.5 mol / L

س 2 – 25

للتفاعل المتزن غير المتجانس $CaCO_{3\,s} \rightleftharpoons CaO_s + CO_2$ بدرجة حرارة 800 C وجد ان ضغط CO_2 عند الاتزان يساوي 0.235 atm احسب K_C للتفاعل عند درجة الحرارة نفسها .

الحل

$$K_p = \frac{1}{P_{co2}} \Longrightarrow k_p = \frac{1}{0.235} = 4.26$$

$$K^{\circ} = 800 + 273 = 1073\ K^{\circ}$$

$$K_C = K_P\ (R\ T)^{-\Delta n\ g}$$

$$K_C = 4.26 \times (0.082 \times 1073)^{-(0-1)}$$

$$K_C = 4.26 \times (0.082 \times 1073)$$

$$K_C = 374.8$$

س 2 – 26 / وضع 4 g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2 لتر عند درجة حرارة 27 C وترك يتفكك حتى تم الاتزان حسب المعادلة $2HF \rightleftharpoons H_2 + F_{2\,g}$ فاذا كان K_P للتفاعل يساوي 1.21 احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علما بان الكتلة المولية للغاز تساوي 20 g / mol $\sqrt[2]{1.21} = 1.1$

الحل

$$n = \frac{m\ g}{M_{g/mol}} = \frac{4}{20} = 0.2\ mol$$

$$P\ V = n\ R\ T$$

$$P \times 2 = 0.2 \times 0.082 \times 300 \Longrightarrow p_{HF} = 2.46\ atm$$



	$2HF$	$\rightleftharpoons H_2$	$+ F_2$
الضغوط الجزئية قبل التفاعل	2.46	0	0
التغير في الضغوط	-2 X	+ X	+X
الضغوط عند الاتزان	2.46 – 2X	X	X

$$K_P = \frac{P_{H2} \cdot P_{F2}}{P^2_{HF}} \Rightarrow 1.21 = \frac{X^2}{(2.46 - 2X)^2} \Rightarrow X = 0.85$$

$[HF] = 2.46 - 2X \Rightarrow [HF] = 0.76$ atm

س 2 – 27 /اذا كانت درجة تفكك مول واحد من N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حرارة $27\ C^o$ وضغط 1 atm في اناء حجمه لتر واحد احسب قيمة K_P لتفاعل.

الحل: حجم الاناء = لتر اذن M = n

$$20\ \% = \frac{[N_2O_4 \text{ المتفكك من}]}{[N_2O_4]} \times 100\%$$

$$20\ \% = \frac{[N_2O_4 \text{ المتفكك من}]}{1} \times 100\%$$

$[N_2O_4$ المتفكك من$] = X = 0.2\ M$

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
التراكيز قبل التفاعل	1		0
التغير في التركيز	- X		+2X
تراكيز عند الاتزان	1- X		2X
	⇩		⇩
	0.8		0.4

$$KC = \frac{[NO2]2}{[N2O4]} \qquad KC = \frac{(0.4)2}{0.8} = 0.2$$

T = 27 C + 273 = 300K

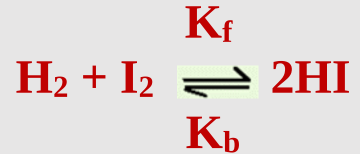
$\Delta n_g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g\ reactants}$

$\Delta n_g = 2\text{-}1 = 1$

$K_P = K_C (RT)^{\Delta n_g}$

$K_P = 0.2 \times (0.082 \times 300)^1 = 4.92$

س 2 – 28 : في اناء مغلق حجمه لتر واحد اجري التفاعل الغازي الاتي



$$H_2 + I_2 \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} 2HI$$

عند درجة $490\ C^o$ كان ثابت سرعة التفاعل الامامي يساوي 0.6256 وثابت سرعة التفاعل الخلفي يساوي 0.0136 وان ثابت الاتزان للتفاعل بدرجة 872K يساوي 59 بيّن كيف يتاثر عدد مولات HI عند الاتزان بما يلي من الاجراءات :

أ – اضافة مزيد من H_2

ب – انخفاض درجة الحرارة

ج - ازاحة بعض من اليود

الحل /

$$T_k = 490 + 273 = 763 \quad \Longrightarrow \quad T = t_c + 273$$

$$k_c = 0.6256 / 0.0136 = 46 \quad \Longrightarrow \quad K_c = k_f / k_b$$

نلاحظ ان k_c عند درجة 872k اكبر من k_c عند درجة 763k نستنتج ان التفاعل ماصا للحرارة .

أ – اضافة الهيدروجين تؤدي الى زيادة سرعة التفاعل الامامي مما يؤدي الى تكوين مزيد من يوديد الهيدروجين ويستمر لحين الوصول الى اتزان جديد .

ب – انخفاض درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل الخلفي مما يؤدي الى نقص نهائي في عدد مولات يوديد الهيدروجين حيث يصبح التفاعل في اتزان جديد يختلف عن اتزانه قبل التبريد .

ج – ازاحة اليود يزيد سرعة التفاعل الخلفي مما يؤدي الى نقص في عدد مولات يوديد الهيدروجين ويستمر هذا النقص لحين الوصول الى اتزان جديد .

س 2 – 29 / وجد ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية بدرجة حرارة 1000 K للتفاعلات الاتية



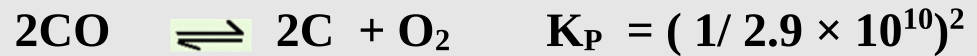
$C_{S} + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CO_{g} \qquad K_P = 2.9\times10^{10}$



$C_{S} + O_2 \rightleftharpoons CO_{2\,g} \qquad K_P = 5\times10^{20}$

احسب ثابت الاتزان K_C للتفاعل الاتي $\quad 2\ CO_{g} + O_2 \rightleftharpoons 2\ CO_2$

الحل



$2CO \rightleftharpoons 2C + O_2 \qquad K_P = (1/2.9\times10^{10})^2$



$2C + 2O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 \qquad K_P = (5\times10^{20})^2$



$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO2 \qquad K_P = K_{P1}\times K_{P2}$

$K_P = (1/2.9\times10^{10})^2 \times (5\times10^{20})^2 = 2.79\times10^{20}$

$\Delta n_g = \sum n_{g\ products} - \sum n_{g}\ reactants$

$\Delta n_g = 2-3 = -1$

$K_C = k_P\ (RT)^{-\Delta n_g}$

$K_C = 2.79\times10^{20} \times (0.082\times1000)^{-(-1)}$

$K_C = 228.78\times10^{20}$

س 2 – 30 / في وعاء مغلق حجمه لتر واحد يتفاعل غاز CO مع بخار الماء ويتكون غاز CO_2 و H_2 بدرجة حرارة 700K ما تركيز خليط الغازات عند وصولها الى حالة الاتزان اذا تم وضع مول واحد من كل من المتفاعلات والنواتج علما ان ثابت الاتزان K_C لهذا التفاعل 5.29 علما ان $\sqrt{5.29}$ = 2. 3

الحل

حجم الاناء = لتر اذن M = n

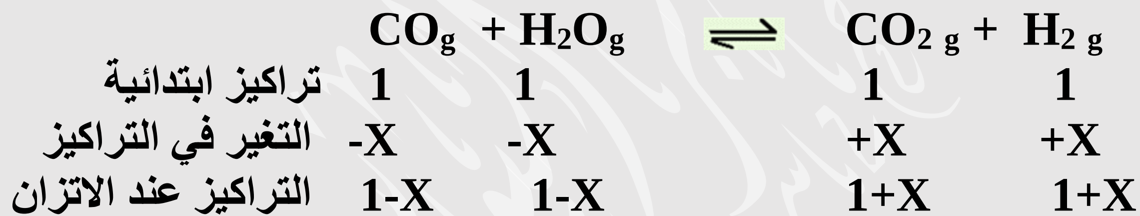


$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

التركيز الابتدائي 1 1 1 1

$$Q = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]} = 1$$

قيمة Q اقل من قيمة ثابت الاتزان ولكي يصل التفاعل الى حالة الاتزان فالتفاعل يتجه بالاتجاه الامامي



	CO_g	H_2O_g	$\rightleftharpoons$	$CO_{2\,g}$	$H_{2\,g}$
تراكيز ابتدائية	1	1		1	1
التغير في التراكيز	-X	-X		+X	+X
التراكيز عند الاتزان	1-X	1-X		1+X	1+X

$$K_C = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]} \Rightarrow 5.29 = \frac{(1+X)^2}{(1-X)^2} \Rightarrow 2.3 = \frac{1+X}{1-X}$$

$$2.3 - 2.3X = 1+X \Rightarrow 3.3X = 1.3 \Rightarrow X = 0.394 \text{ mol/L}$$

عند الاتزان $[H_2] = [CO_2] = 1.394$ mol/L

عند الاتزان $[CO] = [H_2O] = 0.606$ molL

س 2 – 31 : للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ ثابت الاتزان K_C يساوي 6×10^{-3}
عند درجة حرارة 298 K ولكنه يساوي 1.5×10^{-2} عند درجة حرارة $35\ C^o$
هل تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين باعث ام ماص للحرارة ؟

الجواب

لما ازدادت قيمة K_C بعد رفع درجة الحرارة نستنتج منه ان التفاعل امامي وحيث ان رفع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل الماص للحرارة نستنتج من ذلك ان التفاعل الامامي ماص والخلفي باعث وعليه فان تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين ماص للحرارة .

س 2- 32

التفاعل المتزن الاتي $2SO_{2\,g} + O_{2\,g} \rightleftharpoons 2SO_{3g}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة 25 C يحتوي $[O_2] = 0.01\ M$ $[SO_3] = 0.002\ M$, $[SO_2] = 0.08\ M$
وعند تبريد التفاعل الى $10\ C^o$ وجد ان K_C يساوي 4 . بيّن هل ان التفاعل ماص للحرارة ام باعث ؟

الحل

$$K_C = \frac{[SO_2]^2 [O_2]}{[SO_2]^2} = \frac{[0.08]^2 [0.01]}{[0.002]^2} = 16$$

$K_C = 16$ عند $25^\circ C$ بينما $K_C = 4$ عند $10^\circ C$

نلاحظ عند التبريد انخفضت قيمة ثابت الاتزان نستنتج ان اتجاه التفاعل خلفي ولما كان التبريد يزيد من سرعة
التفاعل الباعث للحرارة اذن التفاعل الخلفي باعث وعليه فالتفاعل الامامي سيكون ماصا للحرارة .



س 2 – 33

وضح الفرق بين ΔG و $\Delta G^\circ r$ واكتب العلاقة بينهما ومتى تكون ΔG تساوي $\Delta G r^o$ اثبت ذلك حسابيا .

الحل / ΔG هي مقدار التغير في الطاقة الحرة للتفاعل مقاسة بظروف غير قياسية .
و $\Delta G^\circ r$ مقدار التغير في الطاقة الحرة مقاسة بظروف قياسية من ضغط 1atm ودرجة 298k

والعلاقة بينهما $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$.

تصبح الطاقة الحرة غير قياسية = الطاقة الحرة القياسية عندما يكون حاصل التفاعل Q يساوي واحد

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln 1$ ولان $\ln 1 = 0$ اذن

$\Delta G = \Delta G^\circ$

س 2 – 34

اذا علمت ان ثابت التاين الذاتي للماء عند درجة $25\ C^o$ وضغط 1 atm تساوي $1x10^{-14}$ احسب قيمة $\Delta G r^o$ للتاين $H_2O_L \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ علما ان $\ln 10^{-14} = -32.24$

الحل

$T = 25\ C^o + 273 = 298\ K \Longrightarrow T = t_C + 273$

$\Delta G^o_r = - RT \ln K_{eq}$

$\Delta G^o_r = -(8.314 j/mol.k \times 298k) \ln 10^{-14}$

$\Delta G^o_r = -(2477.5 J/mol) \times -32.24$

$\Delta G^o_r = +79874.6\ J/mol$

مسائل اثرائية في الاتزان الكيميائي

س 1 : في التفاعل المتزن $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ وبدرجة حرارة معينة كانت قيمة K_P تساوي تساوي 3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3atm فان الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي ....

س2/ التفاعل الغازي $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ وجد أن خليط االاتزان يتكون من 3 atm من N_2 و 2 atm من H_2 وأن قيمة $K_{eq} = 1/6$ احسب الضغط الجزئي للامونيا عند التوازن .   ج / 2 atm

س3 / في درجة حرارة 8 C وجد أن 2 L من الكلوروفورم المستخدم كمذيب يحتوي 0.024 mole من N_2O_4 و 0.0024 mole من NO_2 في حالة توازن حسب المعادلة $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ إحسب ثابت الاتزان K_{eq}

جواب : $121x\ 10^{-6}$

س 4/ وضع 0.3 mole من الامونيا في إناء سعته لتر وبعد وصول التفاعل $N_{2\,g} + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_{3\,g}$ حالة التوازن وجد أن مجموع خليط الاتزان = 0.5 mole احسب K_C التفاعل   ج / 0.27

س5/ وضع مول واحد من غاز ثنائي أوكسيد الكربون في وعاء سعته لتر وبعد وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن مجموع مولات CO و O_2 = 0.6 mole جد K_C التفاعل $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ ج / 0.088

س6/ وضع 0.2 mole من غاز النتروجين و 0.4 mole من غاز الهيدروجين في وعاء حجمه لتر وبعد بلوغ التفاعل $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ حالة الاتزان وجد أن عدد المولات المتبقية من كل من H_2 و N_2 متساوية . احسب ثابت اتزان التفاعل $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ج / 0.0025

س7/ التفاعل $3C \rightleftharpoons A + 2B$ وضعت مولات من B ضعف مولات A وبعد وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن المستهلك من B = 80% من مولاته الأولية أوجد ثابت اتزان التفاعل .   ج / 432

س8/ للتفاعل الغازي $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ وضع في إناء التفاعل 3 moleمن كل من O_2 و SO_2 وعند الاتزان وجد أن $[SO_3] = 1\ M$ والمتبقي من $[SO_2] = 0.5\ M$. جد قيمة K_C ج / 4

س9/ في وعاء حجمه 2L وضعت مولات من Br_2 وأخرى من $FeBr_2$ وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل $2\ FeBr_{3\ s} \rightleftharpoons 2\ FeBr_{2\ s} + Br_{2\ g}$ حالة الاتزان فوجد أن كمية Br_2 = 8mole احسب ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية عند تلك الدرجة   ج / 0.25

س10 / وضعت كمية من PCl_5 في درجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الغازي $PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$ حالة الاتزان وجد أن الوعاء يحتوي على 0.8M من PCl_5 و 0.2M من كل من PCl_3 و Cl_2 احسب k_{eq} .   ج / 0.05

س11 / التفاعل الغازي $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ وضع 0.8 mol من كل من H_2 و I_2في إناء سعته 2 L وبعد وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن المتبقي 0.2 mol من I_2 احسب ثابت اتزان التفاعل .

س12/ التفاعل الغازي $2A \rightleftharpoons B + 3C$ في إناء سعته 4 L وضعت مولات غير متساوية من B و C عند درجة حرارة معينة وبعد بلوغ التفاعل حالة الاتزان وجد أن المتفاعل 12 molمن C والمتبقي 8 mol من B احسب مولات A و C الأولية.
$k_c = 2$

س13/ وضع 1 M من غاز SO_3 وعند وصول التفاعل $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ حالة الاتزان وجد أن الوعاء يحتوي 0.3 M من غاز O_2 احسب قيمة K_C ثم احسب النسبة المؤية لتفكك SO_3 ج/ $K_C = 0.675$, 60%

س14 / التفاعل الغازي $2C \rightleftharpoons A + 3B$ وضعت كميات متساوية من A و B ضغط كل منهما 0.45 atm وبعد وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن الضغط الكلي عند التوازن = 0.7 atm احسب k_p . ج /40

س15/ في التفاعل الغازي $3C \rightleftharpoons aA + 2B$ وضع 0.2 mol من A و 0.3 mol من B في إناء حجمه لتر واحد وعند وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن المستهلك من B يساوي 0.2 mol والمتبقي من A يساوي 0.1 mol جد K_C
ج/ 27

س16/ وعاء تفاعل سعته 5 L يحتوي كربون صلب ادخل فيه 28 g من غاز الهيدروجين وسخن إلى درجة معينة وبعد وصول التفاعل $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ حالة الاتزان وجد ان الوعاء يحتوي على 80 g من غاز الميثان احسب ثابت توازن التفاعل (C = 12 , H = 1)

س17 / للتفاعل $NH_4HS \rightleftharpoons NH_{3\,g} + H_2S$ وجد ان K_P عند درجة 27 C° يساوي 42×10^{-5} احسب K_C عند نفس الدرجة الحرارية .

س18 / في وعاء حجمه 2 L وضعت مولات من Br_2 وأخرى من $FeBr_2$ و عند درجة 27 C° وصل التفاعل $2FeBr_{3\,s} \rightleftharpoons 2FeBr_{2\,s} + Br_{2\,g}$ حالة الاتزان فوجد أن Br_2 = 8 mole جد K_P عند تلك الدرجة.

س19/ للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ وضع 0.4 mole من كل من NO و O_2 في إناء سعته لتر وعند درجة 27 C° وبعد وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن المتبقي من NO = 0.2 mole احسب K_P ج / 0.135

س20/ للتفاعل الغازي $2B \rightleftharpoons aA$ وجد أن قيمة K_C = 98.4 وقيمة K_P = 4 عند 27 C° جد قيمة a

س21/ في التفاعل الغازي $aA + 2B \rightleftharpoons 3C$ وضع 0.2 mole من A و 0.3 mole من B في إناء حجمه لتر وعند وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن المستهلك من B = 0.2 mole والمتبقي من A يساوي 0.1 mole جد K_P

ج/ 27

س22 / تفاعل ما فيه $\Delta n\ g = -1$ وجد ان نسبة K_P / K_C = 24.6 احسب درجة حرارته ج / 27 C°

س23 / في وعاء حجمه 2 L وضعت مولات من Br_2 وأخرى من $FeBr_2$ وبدرجة 32 C° وصل التفاعل $2\ FeBr_{3\ s} \rightleftharpoons 2\ FeBr_{2\ S} + Br_{2\ g}$ حالة االاتزان فوجد أن Br_2 = 8 mol جد K_p عند تلك الدرجة

س 24 / تفاعل غازي فيه $\Delta n = +1$ احسب درجة الحرارة المؤية لهذا التفاعل والتي تجعل قيمة K_P تساوي 41 مرة بقدر K_C .

سؤال 25 : اذا كان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية وفي درجة حرارة معينة للتفاعلات الغازية الاتية



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad K_P = 0.36$$



$$CO + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons CO_2 \qquad K_P = 8.8 \times 10^4$$

احسب ثابت الاتزان للتفاعل $H_2 0 \rightleftharpoons H_2 + 1/2O_2$

سؤال26 : على ضوء التفاعلات التالية وعند درجة 973 C °



$$Fe_S + CO_{2\ g} \rightleftharpoons FeO + CO_g \qquad K_{C1} = 1.47$$



$$Fe_S + H_2O_{\ g} \rightleftharpoons FeO + H_{2\ g} \qquad K_{C2} = 2.38$$

احسب ثابت اتزان التفاعل $CO_{2g} + H_{2\ g} \rightleftharpoons CO_{\ g} + H_2O_g$ ج / 0.62

سؤال27/ وضع 0.2 mole من غاز النتروجين و 0.4 moleمن غاز الهيدروجين في وعاء حجمه لتر وبعد بلوغ التفاعل $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ حالة التوازن وجد أن عدد المولات المتبقية من كل من H_2 و N_2 متساوية احسب ثابت التفاعل



$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

ج / 0.0025

سؤال28 / التفاعل الغازي $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ وجد أن الضغوط الجزئية للغازات SO_2 و SO_3 و O_2 هي وعلى الترتيب 0.5 atm, 0.25atm, 0.16 atm احسب K_P للتفاعل $1/2O_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO_3$ ج / 0.8

سؤال29/ إذا علمت أن قيمة كض = 98.4 للتفاعل $2B \rightleftharpoons A$ بدرجة 27 C فإن قيمة K_C للتفاعل $1/2\,A \rightleftharpoons B$ = ... ج / 0.5

سؤال30 / على ضوء المعطيات التالية وفي درجة حرارة معينة املأ ما يناسب الفراغ في معادلة 3



1 - $K = 1.81$ $\quad Fe_S + CO_{2\,g} \rightleftharpoons FeO + CO_g$



2 - $k = 0.90$ $\quad CO_{2g} + H_{2\,g} \rightleftharpoons CO_g + H_2O_g$



3 - $K =$ ------ ? $\quad Fe_S + H_2O_g \rightleftharpoons FeO + H_{2\,g}$

الجواب / 2

سؤال 31 / تم خلط 4 mole من كل من CH_3COOH و C_2H_5OH و 2 mole من كل من H_2O و $CH_3COOC_2H_5$ في محلول حجمه لتر احسب تراكيز خليط الاتزان المتجانس $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$

$K_C = 4$ ج/ 4 , 2

سؤال32 / وضع 2 mole من كل من N_2 و H_2 و NH_3 في اناء مغلق . فكان حاصل التفاعل الغازي $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ يساوي 16 فما حجم الإناء

ج/ 8L

سؤال33 / في التفاعل الغازي $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ وضع 2 mole من كل من N_2 و H_2 و NH_3 في اناء تفاعل . كم يجب أن يكون حجم الإناء لتكون نفس المولات في حالة توازن ؟ علما أن $K_C = 4$ ج / 4 L

س 34/ التفاعل الغازي $2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$ وضع في إناء التفاعل 1 mole من كل من O_2 و SO_2 و2 moleمن SO_3 وكان حاصل التفاعل = 8 وبعد وصول التفاعل حالة الاتزان وجد أن $[SO_2] = 1$ M
احسب k_c ج / 0.33

سؤال35 / وجد أن $K_P = 80$ للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ عند 100 C تنبأ بسلوك الخليط الغازي بضغوط جزئية مساوية 0.004 atm لكل من NO_2 و N_2O_4

س 36 / في وعاء حجمه لتروضع مول واحد من غاز NO_2 بدرجة حرارة معينة فوجد ان 40% من الغاز قد تفكك عند وصوله الى حالة الاتزان حسب التفاعل الغازي $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO_2$ احسب K_C

س37/ التفاعل الغازي $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ في درجة حرارة معينة تم خلط مولات معينة من H_2 ومثلها
من I_2 وأربع أمثالها من HI وبعد وصول التفاعل حالة التوازن وجد أن عدد مولات HI = 6 mole وأن حاصل التفاعل انخفض إلى ربع ما كان عليه قبل التوازن
احسب مولات كل من I_2 و H_2 عند التوازن . ج / 3

س 38 : احسب ثابت اتزان التفاعل $CH_4 \rightleftharpoons C_{graphite} + 2H_2$ عند درجة 25 C وعلى ضوء المعطيات في الجدول الاتي

	ΔH_f^o KJ/mol	S^o J/ mol
CH_4	- 75	186
C	0.0	6
H_2	0.0	130

ج / 8.84×10^5

س 39 / وعاء حجمه 2 L يحتوي على 8 mole من غاز SO_3 في درجة 227 C وعند بلوغ التوازن وجد أن الوعاء يحتوي 4 mole من غاز SO_2 احسب الطاقة الحرة القياسية للتفاعل $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ ج/ صفر

سؤال 40 / احسب ثابت اتزان للتفاعل $CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$ عند 25C , ثم بين هل يحدث التفاعل تلقائيا ام لا ؟ اذا علمت ان $\Delta G°_f$ لكل من H_2O , CO_2 , CH_4 وعلى الترتيب تساوي -237 KJ/ mol , - 394 KJ/mol , - 51 KJ/ mol

ج / 1.6×10^{143}

سؤال 41/ في التفاعل بين الهيدروجين والنتروجين لتحضير الامونيا في درجة حرارة 400 وجد ان الضغوط الجزئية لخليط الغازات في حالة الاتزان هي

$p_{NH3} = 3.03$ atm , $P_{N2} = 6.74$ atm , $P_{H2} = 20.23$atm

اولا : احسب K_P و K_C للتفاعلات التالية

ثانيا : احسب الطاقة الحرة القياسية لكل تفاعل بدلالة K_P مرة و بدلالة K_C مرة اخرى مبينا سبب الاختلاف في القيم ؟؟



1 – $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$



2 - $1/2N_2 + 3/2\,H_2 \rightleftharpoons NH_3$



3 - $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$

الاجوبة

1 - $\Delta G° = 3878$ j , $\Delta G° = 48732$ j , $K_P = 1.65 \times 10^{-4}$

, $K_C = 0.5$

2 - $\Delta G° = 37274$J , $K_C = 0.7$, $K_P = 1.28 \times 10^{-2}$

$\Delta G° = 1995$J

-3 $K_C = 2$ $K_P = 6 \times 10^3$

س42 / تفاعل غازي متزن $\Delta\ n$ g = سالبة فأن زيادة الضغط تزيح التفاعل بالاتجاه .... (الأمامي , الخلفي)

س43 / تفاعل غازي متزن فيه $K_C = K_P (RT)^{\Delta ng}$ فأن انخفاض الضغط تزيح التفاعل بالاتجاه .... (الأمامي , الخلفي)

س44/ تفاعل انعكاسي متزن فيه $K_C = K_P / RT$ فان زيادة الضغط تزيح التفاعل بالاتجاه الخلفي .
ج / من العلاقة يظهر ان Δng موجبة فالنظام مصحوب بزيادة في الحجم (عدد المولات الناتجة اكثر) فزيادة الضغط سيخل بالاتزان ومن اجل ان يحافظ التفاعل على اتزانه يزيح موضعه بالاتجاه الذي يؤدي الى انتاج المزيد من المواد التي تشغل حجما اقل أي باتجاه المتفاعلات .

س45 / ليس لتغير الضغط تأثير على اتزان النظام الغازي إذا كان : $\Delta ng > 0$ = $\Delta ng 0$, $\Delta ng < 0$

س 46 / عند زيادة تركيز ناتج لتفاعل متزن فان Δn_g ....
(تزداد , تنقص , ليس لها علاقة)

س 47 : تفاعل انعكاسي له $\Delta H = +$ هو تفاعل ....للحرارة .
(ماصا , باعثا)

س48 : تفاعل انعكاسي وجد ان ثابت اتزانه قبل التسخين اكبر مماعليه بعد التسخين هو تفاعل .... للحرارة (ماصا , باعثا)

س49 / بين تأثير تغير درجة الحرارة على حالة اتزان التفاعل $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ الباعث للحرارة .

س50 / كيف يمكنك تحويل تفاعل غازي غير تام إلى تفاعل تام ؟

س51 / اذكر العوامل التي تزيد من إنتاج تفاعل فيه Δ H و Δ n موجبتان مع ذكر السبب .

س52 / تزداد قيمة K_C لتفاعل ماص للحرارة بالتسخين بينما تقل لتفاعل باعث للحرارة . علل

س53 / إذا ازدادت قيمة K_C لتفاعل انعكاسي بارتفاع درجة الحرارة كان التفاعل ماصاً للحرارة فسر ذلك.

س54 / اذكر مع السبب أربعة إجراءات لزيادة إنتاج الامونا $\Delta H = -91.5 KJ$

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

س55 / للتفاعل الغازي $2C \rightleftharpoons 2A + B$ ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية = 12 عند درجة C 27 وثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية = 1 عند درجة C 727 بين تأثير التسخين على حالة التوازن ؟

س56 / ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة $K_c = 0.34$ وحاصل تفاعله =1 فسر ذلك .

س57 / ثابت الاتزان للتفاعل $A \rightleftharpoons B$ عند 25 C يساوي 00.005 ولكن عند 35 C = 0.02 فسـر ذلك

س58 / تقل قيمة ثابت الاتزان لتفاعل ماص للحرارة بانخفاض درجة الحرارة . علل

س59 / العامل المساعد يزيد من سرعة التفاعل ولا يؤثر على حالة الاتزان . علل

س60/ تنخفض درجة حرارة التفاعل الباعث للحرارة

$2CO_{2\,(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$ عند إضافة CO_2 إلى خليط التوازن . علل

س61/ إذا كان لزيادة الضغط المسلط على التوازن $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ يسبب ارتفاعا في درجة الحرارة فما تأثير التبريد على قيمة ثابت اتزان التفاعل ؟

س 62 التفاعل الغازي الباعث للحرارة $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ k_p له = 0.41 عند $227\ C^{\circ}$ بين هل ترتفع درجة الحرارة أم تنخفض عند مزج 0.2mol من كل من O_2 و SO_2 و 0.4mol من SO_3 في إناء حجمه لتر .

س63/ إذا علمت أن قيمة ثابت التوازن للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ عند درجة 8 C تساوي 1.06×10^{-5} ولكن عند درجة 25 C تساوي 8.5×10^{-3} فهل أن تفكك N_2O_4 ماصا أم باعثا للحرارة ؟

س64 / التفاعل الغاز $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ الماص للحرارة يقل تركيز NO_2 عند .... الضغط المسلط وعند............ درجة الحرارة و العامل المساعد لا يؤثر في حالة الاتزان لأنه ....

س65 / للتفاعل الغازي الباعث للحرارة $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ كيف تتأثر حالة التوازن وقيمة (k_c) في الحالات آلاتية مع السبب : 1 - زيادة الضغط (تقليص حجم النظام) . 2 - تسخين النظام

س66 / ما تأثير كل مما يأتي على حالة التوازن وعلى قيمة K_c للتفاعل

$\Delta H = + CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$ 1 - زيادة الضغط 2 - تسخين التفاعل 3 - إضافة كمية من حجر الكلس 4 - إضافة عامل مساعد 5 - سحب مقدار من غاز ثنائي اوكسيد الكربون

س67 / في التفاعلات الماصة للحرارة المتزنة يرجح التفاعل نحو زيادة ناتج التفاعل عند ....درجة الحرارة .

س68/ إختر الجواب الصحيح .

1- عند رفع درجة حرارة تفاعل متوازن ماص للحرارة فان قيمة ك م (تزداد , تنخفض , لا تتغير)

2 - عند زيادة تركيز ناتج لتفاعل متوازن باعث للحرارة فان حرارة إناء التفاعل............... (تزداد , تنخفض , لا تتغير)

3 - تكون K_C أكبر من K_p عندما Δn .... (موجبة , سالبة)

4 - عند تسخين الخليط المتوازن $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ الباعث للحرارة فان

عديم اللون   بني

اللون البني ...... (يزداد , يقل , لا يتغير)

5 - إذا انخفضت قيمة K_C لتفاعل انعكاسي بارتفاع درجة الحرارة كان التفاعل (ماصاً , باعثاً) للحرارة .

س69 : كيف يمكنك حساب درجة الحرارة المطلقة (كلفن) لتفاعل انعكاسي متزن فيه $\Delta G^\circ = 0$ و ثابت الاتزان $K = 1$ على افتراض ان قيمتي الانثالبي والانتروبي ثابتتين و لا تتاثران بدرجة الحرارة .

نهاية الفصل الثاني

2020

الفصل الثالث

الإتزان الآيوني

الفرع الأحيائي

يتضمن الموضوعات الاتية

3-1: المقدمة

اغلب التفاعلات الكيميائية تحدث في المحاليل لذلك تعتبر المحاليل مهمة جدا في الكيمياء .
ويعتمد سلوك الاصناف المتكونة في المحلول نتيجة ذوبان اي مادة في الماء على :
1- طبيعة المادة نفسها .   2- طبيعة الوسط الذي يحتويها .

3-2: المواد الالكتروليتية والمواد غير الالكتروليتية

المحلول المائي عبارة عن مزيج متجانس ناتج من ذوبان مادة (مذاب) في الماء (مذيب) وتنقسم المواد حسب قابلية محاليلها على التوصيل الكهربائي الى :

اولا : المواد الالكتروليتية :

هي مواد تكون لمحاليلها او لمنصهراتها القابلية على التوصيل الكهربائي بسبب تفككها الى ايونات . وقد تكون الكتروليتات قوية او ضعيفة .

ثانيا : المواد غير الالكتروليتية :

مواد ليس لمحاليلها المائية القابلية على التوصيل الكهربائي بسبب عدم تفككها الى ايونات مثل السكر و الكحول $CH_3OH_{(aq)} \rightarrow CH_3OH_{(L)}$

الفرق بين المواد الالكتروليتية والمواد غير الالكتروليتية

المواد الالكتروليتية	المواد غير الالكتروليتية
1- عند ذوبانها في الماء تتفكك إلى ايونات	1 - عند ذوبانها في الماء لا تتفكك إلى ايونات
2 - محاليلها المائية موصلة للتيار الكهربائي	2- محاليلها المائية غير موصلة للتيار الكهربائي
3- تشمل المركبات الأيونية و التساهمية المستقطبة	3- تشمل المركبات التساهمية

سمات او مميزات الالكتروليتات ؟

1 - لها القابلية على ايصال التيار الكهربائي سواء كانت بشكل منصهر او بشكل محلول في مذيب مستقطب .
2 - محصلة الشحنة الكهربائية لمحاليل الالكتروليتات تساوي صفر اي ان محاليلها المائية متعادلة كهربائيا.
3- عند ذوبانها في الماء فان محلولها يتضمن ايونات موجبة وايونات سالبة .
4 - تعتمد قابلية محاليها للتوصيل الكهربائي على طبيعة الايونات المكونة له وتركيز الايونات اضافة الى درجة حرارة المحلول .

سؤال / اجب عما يأتي

1- محاليل الالكتروليتات المائية متعادلة كهربائيا . علل
2- تعتمد قابلية محاليل الالكتروليتات للتوصيل الكهربلئي على :-
-1 ....-2.............-3 ....

تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها على نقل التيار الكهربائي

اولا : الالكتروليتات القوية :

وهي مواد عند ذوبانها في الماء فان محاليلها تكون عالية التوصيل للكهربائية وذلك بسبب تفككها التام او شبه التام الى ايونات موجبة وايونات سالبة وتشمل الحوامض القوية والقواعد القوية و الأملاح الذائبة في الماء .

- عند كتابة معادلات تفكك الالكتروليتات القوية نفصل بين المادة الالكتروليتية وايوناتها الناتجة بسهم امامي واحد فقط (→) وتحسب تراكيز الايونات في محاليلها مباشرة من تركيزالالكتروليت القوي نفسه .

أ ـ الحوامض القوية : (حفظ)	ب ـ القواعد القوية (حفظ)
حامض الهيدروكلوريك $HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$	هيدروكسيد البوتاسيوم $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$
حامض الهيدروبروميك $HBr \xrightarrow{H_2O} H^+ + Br^-$	هيدروكسيد الصوديوم $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$
حامض الهيدرويوديك $HI \rightarrow H^+ + I^-$	هيدروكسيد الربيديوم $RbOH \xrightarrow{H_2O} Rb^+ + OH^-$
حامض النتريك $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$	هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+} + 2OH^-$
حامض فوق الكلوريك $HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^-$	هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$
ح فوق المنغنيك $HMnO_4 \rightarrow H^+ + MnO_4^-$	
حامض الكبريتيك $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{=}$	
حامض الكروميك $H_2CrO_4 \rightarrow 2H^+ + CrO_4^{--}$	

كيفية حل مسائل الحوامض القوية والقواعد القوية :

1 – بعد تشخيص نوع المادة المذابة فيما اذا كانت حامضا قويا او قاعدة قوية اكتب معادلة تأينها او تفككها
2 – ضع اسفل كل مكون من مكوناتها قيمة تركيزه .
3 – استنتج قيمة التركيز المطلوب حيث تحسب تراكيز الايونات مباشرة من تراكيز الالكتروليتات القوية كونها تامة التأين في محاليها المخففة .

مثال 3 -1 : احسب التركيز المولاري لآيون الباريوم وآيون الهيدروكسيد في محلول 0.03 M من هيدروكسيد الباريوم .

الحل

	$Ba(OH)_2$	$\rightarrow Ba^{2+}$	$+ 2OH^-$
التركيز الابتدائي	0.03	0	0
التركيز النهائي	0	0.03	2×0.03

$[Ba]^{2+} = 0.03\ M$

$, [OH^-] = 0.06\ M$

تمرين 3 – 1
احسب تراكيز الاصناف الآيونية في محاليل المركبات التالية
أ – HBr بتركيز 0.25 M
ب – KOH بتركيز 0.055 M
ج - $CaCl_2$ بتركيز 0.155 M

الحل

آ -

	HBr	$\rightarrow H^+$	$+ Br^-$
تركيز ابتدائي	0.25M	0	0
التركيز النهائي	0	0.25	0.25

$[H^+] = 0.25\ M \quad , \quad [Br^-] = 0.25\ M$

ب :

	KOH	$\rightarrow K^+$	$+ OH^-$
التركيز الابتدائي	0.055	0	0

$[K^+] = 0.055M \quad , \quad [OH^-] = 0.055M$

ج:

	$CaCl_2$	$\rightarrow Ca^{2+}$	$+ 2Cl^-$
	0.155M	0	0
التراكيز النهائية	0	0.155	.0310

$[Ca^{++}] = 0.155M \quad , \quad [Cl^-] = 0.310\ M$

ثانيا : الالكتروليتات الضعيفة :

مواد عند ذوبانها في الماء تنتج محاليل ضعيفة التوصيل للكهربائية كونها تتأين بشكل جزئي في محاليلها

وتشمل أ : الحوامض الضعيفة ب : القواعد الضعيفة

عند ذوبان أي نوع من هذه المواد في الماء ينتج محلول يحتوي على ثلاث اصناف وهي ايونات موجبة وايونات سالبة وجزيئات غير متأينة او متفككة يمكن تمثيله بمعادلة كيميائية تكون الاصناف الايونية الى يمين المعادلة بينما الجزيئات غير المتفككة الى يسار المعادلة ويفصل بينهما بسهمين متعاكسين $\rightleftharpoons$ لأن هذا الصنف من التفاعلات يتميز كونه انعكاسي يصل فيها نظام التفاعل الى حالة اتزان بين الايونات يمين المعادلة والجزيئات التي في يسار المعادلة وتكون فيه سرعة تفكك الجزيئات (سرعة التفاعل الامامي) مساوية لسرعة اتحاد الايونات لتكوين الجزيئات (سرعة التفاعل الخلفي) ان هذا النوع من الاتزان يوصف بانه

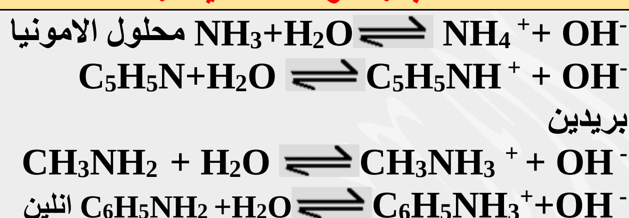
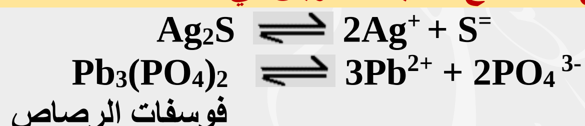
إتزان آيوني :

و هو حالة اتزان حركي بين الايونات يمين المعادلة والمواد في يسارها يكون فيها سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي وتكون فيها جميع مكونات المحلول في تفاعل مستمر مع بقاء تراكيزها ثابتة بثبوت درجة الحرارة .

ملاحظة :

1 - الاتزان الايوني يختص بالالكتروليتات الضعيفة والمركبات شحيحة الذوبان.

2 – تختلف التفاعلات الانعكاسية عن التفاعلات التامة بانها لا تصل الى نهاية بل تصل الى حالة اتزان عندما يسير التفاعل الامامي والخلفي بنفس الوقت وبنفس السرعة .

أ : الحوامض الضعيفة : حفظ	ب : القواعد الضعيفة : حفظ
 $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$ حامض الهيدروفلوريك	 $NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ محلول الامونيا
$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ حامض الهيدروسيانيك	$C_5H_5N+H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$ بريدين
$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$ حامض الفورميك	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$
$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ ح الخليك	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$ النلين
$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$ حامض النتروز	
$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$ ح الفينول	
$C_6H_5COOH \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H^+$ البنزويك	ج : الاملاح شحيحة الذوبان في الماء مثل
$HSCN \rightleftharpoons H^+ + SCN^-$ ح الثايو سيانيك	 $Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^=$
$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ حامض الهيدروكبريتيك	$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}$ فوسفات الرصاص
$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ ح الكربونيك	
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ ح الفوسفوريك	
$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$ ح الاوكزاليك	

التعبير عن حالة الاتزان الأيوني في محاليل الالكتروليتات الضعيفة

يعبر عن الاتزان الايوني مثل ما هو في حالة الاتزان الكيميائي بدلالة ثابت الاتزان K_c

مثال 2-3 : اكتب التعبير الرياضي لحساب قيمة K_c لمحلول الامونيا المائي المخفف ؟



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_{eq} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

ولكن الماء هو المذيب عليه فان تركيز جزيئاته كبير جدا مقارنة مع تركيز بقية الاصناف المتزنة لذلك يبقى تركيز الماء ثابتا تقريبا اثناء سير التفاعل للوصول لحالة الاتزان وبالتالي يمكن دمج قيمة تركيزه مع قيمة ثابت الاتزان والقيمة هي $K_{eq} \times [H_2O] = K_c$

$$K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

عند التعبير عن قيمة ثابت الاتزان لن نكتب قيمة الماء كونها قيمة ثابتة وتكون ممثلة في قيمة ثابت الاتزان .

كيفية حساب التركيز المولاري للماء في المحاليل المخففة

يمكن حسابه على انه مساوٍ للتركيز المولاري للماء النقي

اذا علمنا ان كثافة الماء تساوي 1 kg/ L او 1000g/ L وان الكتلة المولية للماء تساوي 18 g/ mol

وان

$$M = \frac{m}{M \cdot V_L}$$

اذن

$$M = \frac{1000g}{18\ g/mol \cdot 1_L} = 55.5\ mol/ L$$

> فكّر :
> كيف تثبت ان تركيز الماء ثابتا مهما اختلف حجم الماء ؟

3-3: تفكك الالكتروليتات الضعيفة

الحامض حسب نظرية برونشتد - لوري :

المادة التي لها القابلية على فقدان بروتون وتكوين القاعدة القرينة .

قاعدة قرينة + بروتون ⇌ حامض

وحوامض برونشتد اما ان تكون متعادلة مثل CH_3COOH , HCl , HNO_3 او ايون ايونات موجبة مثل $C_6H_5NH_3^+$, NH_4^+ او ايونات سالبة مثل $H_2PO_4^-$, HSO_4^-

القاعدة حسب نظرية برونشتد :

هي المادة التي لها القابلية على اكتساب البروتون لتكوين الحامض القرين .

وقواعد برونشتد اما ان تكون جزيئة متعادلة مثل $C_6H_5NH_2$, NH_3 او تكون ايونات سالبة مثل CN^- , OH^- , CH_3COO^- الخ وقد تكون موجبة $[Fe(H_2O)(OH)_2]^+$

تعييــن القرائــن

لكل حامض برونشتد قاعدة قرينة تخالفه في القوة ولكل قاعدة برونشتد حامض قرين يخالفها في القوة.

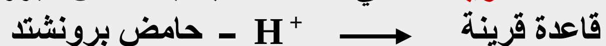


قاعدة حامض حامض قرين القاعدة قاعدة قرينة الحامض

الحامض القرين : هو المادة الناتجة بعد اكتساب بروتون من قبل قاعدة برونشتد .



القاعدة القرينة : هي المادة الناتجة بعد فقدان البروتون من قبل حامض برونشتد .



سؤال / تعتمد قوة الحامض حسب نظرية برونشتد – لوري ....

جواب / على مدى قدرة الحامض على فقدان البروتون وعلى الوسط الذي يحتوي هذا الصنف .

سؤال / تعتمد قوة القاعدة حسب نظرية برونشتد – لوري ....

جواب / على مدى قابلية القاعدة على اكتساب البروتون و على الوسط الذي يحتوي هذا الصنف .

سؤال /عيّن حامض وقاعدة برونشتد وقرائنها في التفاعل .



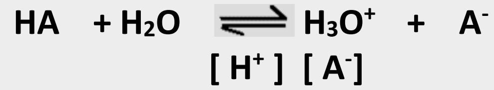
قاعدة برونشتد حامض برونشتد حامض قرين القاعدة قاعدة قرينة الحامض

سؤال / عين مع التسمية صيغ القواعد القرينة للحوامض التالية (HCl, $HCOOH$, H_2CrO_4)

جواب / CrO_4^{--} ايون الكرومات , $HCOO^-$ ايون الفورمات , Cl^- ايون الكلوريد

الحوامض الضعيفة

ان عملية التفكك (التأين) لحامض ضعيف في الوسط المائي تخضع الى حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة وبين الايونات الناتجة من التفكك وعليه يمكن التعبير عنها بواسطة ثابت الاتزان وثابت الاتزان هنا يمثل ثابت تأين (تفكك) الحامض الضعيف (K_a) وعلى ضوء كتابة معادلة التفكك يمكن كتابة علاقة ثابت التفكك للحامض الضعيف .

$HA + H_2O$  $H_3O^+ + A^-$

$$K_{eq} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

ولكن $K_{eq}[H_2O] = K_a$ وحيث ان K_a تمثل ثابت تفكك الحامض الضعيف

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$[H^+][A^-]$ تمثل تراكيز المتأين من الحامض الضعيف

$[HA]$ يمثل التركيز الابتدائي

ملاحظات

1- ان العلاقة اعلاه تنطبق فقط على الحوامض الضعيفة دون الحوامض القوية لان الحوامض القوية تامة التأين وبذلك لايكون هناك اتزان بين جزيئاتها غير المتفككة وايونات الحامض القوي.

2 – تعتبر قيم ثوابت تفكك الحوامض الضعيفة مقياسا لقوة الحوامض لانه كلما كانت القيمة كبيرة كلما كان مقدار تفككه كبيرا أي تحرره للبروتونات كبيرا وبالتالي ازدياد حموضته .

3 – من علاقة ثابت التفكك يمكن ايجاد تركيز ايون الهيدروجين في محلول الحامض الضعيف المائي وذلك من معرفة تركيز الحامض الضعيف وثابت التفكك .

كيفية حل المسائل المتعلقة بالحوامض الضعيفة

1- أكتب معادلة تفكك الحامض الضعيف بعد ان شخصّت (ان المحلول يحتوي على حامض ضعيف فقط).

2- اكتب المخطط كما مر في الاتزان الكيميائي حيث (X) تمثل المتأين من الحامض الضعيف واهمل كتابة مرحلة التغير في التراكيز.

3 - المتبقي من تركيز الالكتروليت الضعيف عند التوازن الايوني = التركيز الأصلي – تركيز المتأين منها

4- أهمل قيمة تركيز المتأين المطروحة من التركيز الأصلي في حالة اذا كانت النسبة المئوية للتاين اقل من 5% او اذا كانت قيمة ثابت التفكك اكبر من 10^{-4} فما فوق وخلافه يستخدم الدستور لحل المعادلة .

(لكن سنتجنب استخدام الدستور في حل المسائل)

5 – يمكن استخدام العلاقات الاتية في ايجاد المطلوب :

اولا : علاقة ثابت تأين الحامض الضعيف

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$[H^+][A^-]$ تمثل تراكيز المتاين من الحامض الضعيف

$[HA]$ يمثل التركيز الابتدائي

ثانيا : درجة تأين (تفكك) الحامض الضعيف

درجة التفكك (التأين) = $\frac{\text{تركيز الجزء المتأين من المادة عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}}$

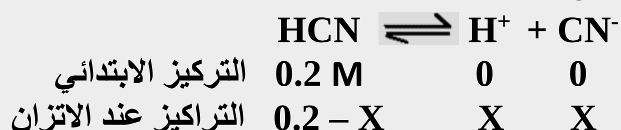
ثالثا : النسبة المئوية للتاين

$$\text{النسبة المئوية للتفكك (التاين)} = \frac{\text{تركيز الجزء المتأين من المادة عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}} \times 100\ \%$$

النسبة المئوية للتفكك (التاين) = درجة التفكك (التأين) × 100 %

تمرين 3 – 2 / احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي في المحلول المائي لحامض الهيدروسيانيك ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$) تركيزه يساوي 0.2 M اعتبر $\sqrt{0.98} \approx 1$

الحل



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

التركيز الابتدائي	0.2 M	0	0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

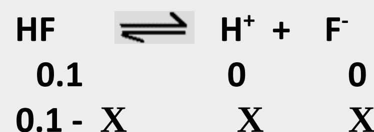
$$4.9 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{0.2}$$

$$X^2 = 0.98 \times 10^{-10}$$

$X = [H^+] \approx 1 \times 10^{-5}$ M تركيز ايون الهيدروجين المائي

سؤال خارجي / احسب النسبة المئوية لتأين حامض HF في محلوله المائي المخفف الذي تركيزه 0. 1 M ($K_a = 6.4 \times 10^{-4}$)

الحل



$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

0.1	0	0
0.1 - X	X	X

يهمل لتفادي استخدام الدستور

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

$$6.4 \times 10^{-4} = \frac{(X) \times (X)}{0.1}$$

$$X^2 = 64 \times 10^{-6}$$

$X = 8 \times 10^{-3}$ يمثل تركيز المتأين من الحامض عند الاتزان

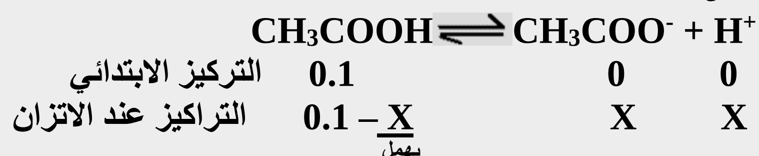
$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{[\text{المتأين عند الاتزان}]}{[\text{الابتدائي للحامض}]} \times 100\ \%$$

النسبة المئوية للتاين = 8 %

مثال 3 – 3

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي في 0.1 M محلول مائي لحامض الخليك ودرجة التأين والنسبة المئوية للتأين $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ $\sqrt{1.8} = 1.34$

الحل



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

التركيز الابتدائي 0.1 0 0

التراكيز عند الاتزان $0.1 - \underset{\text{يهمل}}{\underline{X}}$ X X

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[X][X]}{[0.1]}$$

$$X^2 = 1.8 \times 10^{-6}$$

$X = 1.34 \times 10^{-3}$ M تركيز ايون الهيدروجين المائي

درجة التفكك = [المتأين عند الاتزان] / [التركيز الابتدائي للحامض]

درجة التفكك = $\frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.013$

100% × درجة التأين = النسبة المئوية للتأين %

100 × 0.013 = النسبة المئوية للتأين

النسبة المئوية للتأين = 1.3 %

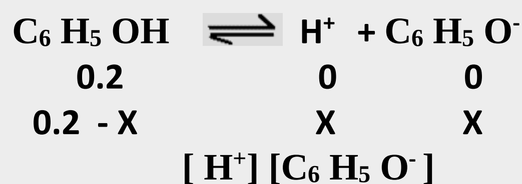


تمرين 3 - 3

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي لحامض الفينول C_6H_5OH $(K_a = 1.3 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه أ – 0.2 M ب – بعد تخفيفه بالماء مائة مرة . $5.1 = \sqrt{26}$

الحل

أ –



$$C_6H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$$

0.2	0	0
0.2 - X	X	X

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$$

$$1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{0.2}$$

$$X^2 = 26 \times 10^{-12}$$

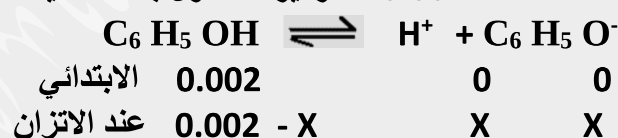
$$[H^+] = X = 5.1 \times 10^{-6} \ M$$

ب :

$$\text{عدد مرات التخفيف} = \frac{\text{تركيز المحلول قبل التخفيف}}{\text{تركيز المحلول بعد التخفيف}}$$

$$100 = \frac{0.2}{\text{تركيز المحلول بعد التخفيف}}$$

تركيز المحلول بعد التخفيف = 0.002 M



$$C_6H_5OH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$$

الابتدائي	0.002	0	0
عند الاتزان	0.002 - X	X	X

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$$

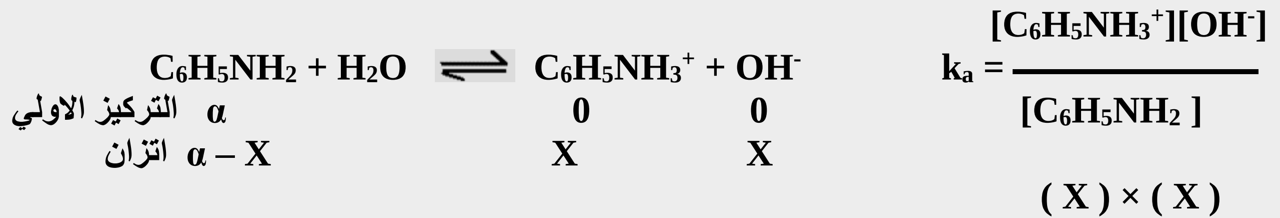
$$1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{0.002}$$

$$X^2 = 26 \times 10^{-14}$$

$$X = [H^+] = 5.1 \times 10^{-7} \ M$$

سؤال خارجي / احسب تركيز محلول من الأنلين $C_6H_5NH_2$ درجة تفككه 10^{-4} وثابت تفككه 4×10^{-10}

الحل



$$k_a = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$	OH^-
التركيز الاولي	α	0	0
اتزان	$\alpha - X$	X	X

$$4 \times 10^{-10} = \frac{(X) \times (X)}{\alpha} \quad ....1$$

$$\text{درجة التفكك} = \frac{[\text{تركيز المتأين}]}{[C_6H_5NH_2]}$$

$$10^{-4} = \frac{X}{\alpha} \Rightarrow X = 10^{-4}\ \alpha$$

بالتعويض في المعادلة رقم (1) نحصل على $\alpha = 0.04\ M$ تركيز الانلين

سؤال خارجي / محلول لحامض الهيدروسيانيك بتركيز 0.2M وثابت تفككه 5×10^{-10} إحسب

1- تركيز أيونات الهيدروجين المائية فيه .

2 - النسبة المئوية لتأين الحامض

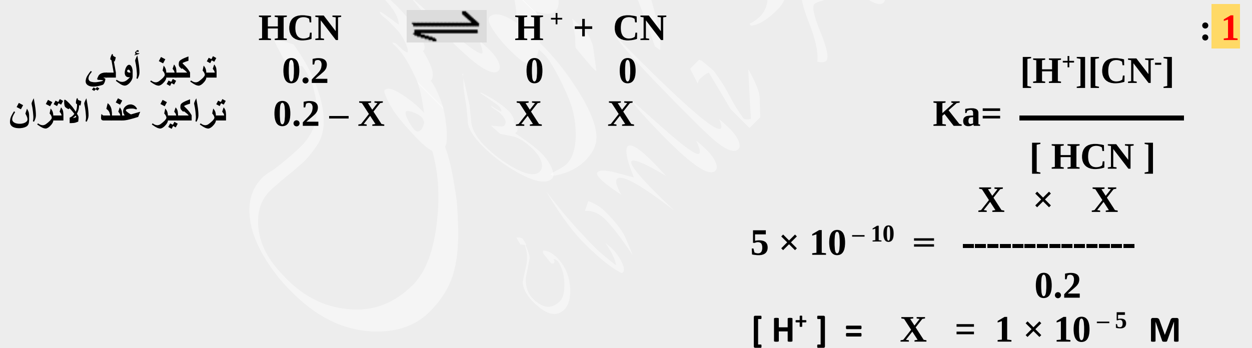
3- درجة تفكك مادة الحامض

4 - تركيز الحامض غير المتفكك .

5- النسبة المئوية لتأين الحامض عند تخفيفه إلى 0.002 M ثم ناقش الاختلاف في النسبة المئوية.

الحل

1 :



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

	HCN	H^+	CN^-
تركيز أولي	0.2	0	0
تراكيز عند الاتزان	$0.2 - X$	X	X

$$Ka = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$5 \times 10^{-10} = \frac{X \times X}{0.2}$$

$$[H^+] = X = 1 \times 10^{-5}\ M$$

2 :

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{[\text{تركيز المتأين عند الاتزان}]}{[\text{التركيز الاولي}]} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{1 \times 10^{-5}}{0.2} \times 100\ \% \Leftarrow \text{النسبة المئوية لتأين الحامض} = 0.005\ \%$$

3 :

$$\text{درجة تفكك الحامض} = \frac{[\text{تركيز المتأين عند الاتزان}]}{[\text{التركيز الأولي}]} \Leftarrow \text{درجة تفكك الحامض} = 5 \times 10^{-5}$$

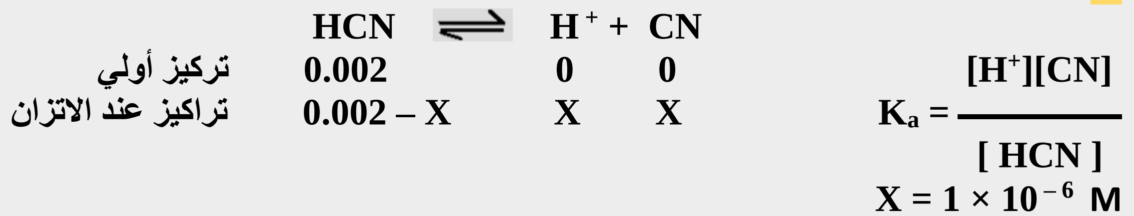
:4

[HCN] غير المتفكك = [التركيز الأصلي للحامض] - [تركيز المتأين من الحامض]

[HCN] غير المتفكك = 0.20000 - 0.00001

= 0.19999 M

5:



	HCN	$\rightleftharpoons$	H^+ +	CN
تركيز أولي	0.002		0	0
تراكيز عند الاتزان	0.002 – X		X	X

$$K_a = \frac{[H^+][CN]}{[\ HCN\ ]}$$

$X = 1 \times 10^{-6}$ M

$$\text{النسبة المئوية للتأين} = \frac{[\ \text{تركيز المتأين عند الاتزان}\ ]}{[\ \text{التركيز الاولي}\ ]} \times 100\ \%$$

⟸ النسبة المئوية للتأين = 0.05%

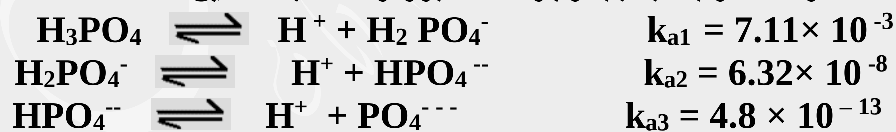
المناقشة :

نلاحظ أن النسبة المئوية قد ازدادت. وذلك لان التخفيف يميل الى تقليل عدد اجزاء المذاب في وحدة الحجم و لازالة تاثير عملية التخفيف حسب قاعدة ليه – شاتيليه يزاح موقع الاتزان الاصلي الى موقع جديد وذلك بان يزداد تفكك جزيئات الحامض غير المتفككة فتنقص كميتها وتزداد كمية الايونات الناتجة من التفكك في وحدة الحجم من المحلول فيرجع المحلول الى حالة الاتزان مرة اخرى ولكن بموقع جديد .

الحوامض الضعيفة احادية البروتون ومتعددة البروتون

الحوامض الضعيفة احادية البروتون : حوامض تمتلك ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتأين (بروتون حامضي واحد) ولها ثابت تأين واحد مثل حامض HCN وحامض CH3COOH وغيرها من الحوامض التي تناولنا دراستها .

الحوامض متعددة البروتون : هي الحوامض التي تحتوي على أكثر من بروتون واحد قابل للتأين وتمتاز بخطوات تأين متعاقبة ولكل خطوة ثابت تاين خاص بها . بسبب اختلاف درجة حموضة البروتون الاول عن درجة حموضة البروتون الثاني . مثل H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 فمثلا لحامض الفوسفوريك ثلاث تفاعلات تفكك وثلاث ثوابت بسبب وجود ثلاث بروتونات قابلة للتأين .



$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $\quad k_{a1} = 7.11\times 10^{-3}$

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{--}$ $\quad k_{a2} = 6.32\times 10^{-8}$

$HPO_4^{--} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{---}$ $\quad k_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$

سؤال / درجة حموضة البروتون الاول اكبر من درجة حموضة البروتون الثاني في محاليل الحوامض متعددة البروتون .. او بعبارة اخرى ثابت التفكك الاول للحامض متعدد البروتون اكبر من ثابت تفككه الثاني

الجواب / بسبب نقصان قابلية الايون السالب على فقدان بروتون موجب الشحنة بسبب ازدياد التجاذب الالكتروستاتيكي بين الشحنتين المختلفتين .

علل/ تقل قيم k_a لخطوات التأين المتعاقبة للحامض متعدد البروتون بتقدم أواستمرار تأين الهيدروجين .

الجواب / بسبب نقصان قابلية الايون السالب على فقدان بروتون موجب الشحنة بسبب ازدياد التجاذب الالكتروستاتيكي بين الشحنتين المختلفتين .

علل / يعاني حامض الاوكزاليك في محلوله المائي من تفاعلين للتفكك وله ثابتين للتفكك .

الجواب / لانه يمتلك بروتونين حامضيين ولكل منهما ثابت تفكك خاص به بسبب اختلاف درجة حموضة البروتون الاول عن الثاني .

((ملاحظة : كلما ازدادت قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف k_a ازدادت قوة الحامض))

القواعد الضعيفة

<u>القاعدة الضعيفة حسب برونشتد :</u>

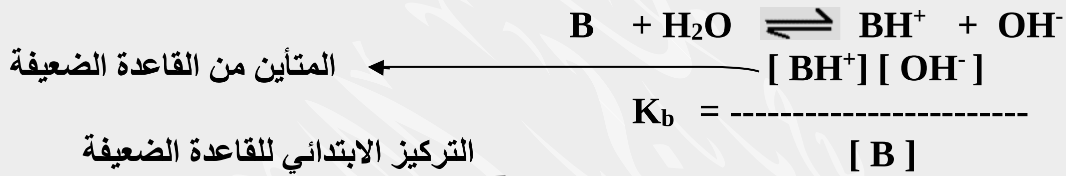
هي الصنف الذي له قابلية جزئية على اكتساب البروتونات من المذيب لذلك تتميز بان لها ثابت تفكك (تأين)

كيفية حل المسائل المتعلقة بالقواعد الضعيفة

1- أكتب معادلة تفكك القاعدة الضعيفة بعد ان شخصت (ان المحلول يحتوي على قاعدة ضعيفة فقط).
2- اكتب المخطط كما مر في الاتزان الكيميائي حيث (X) تمثل المتأين من القاعدة الضعيفة واهمل كتابة مرحلة التغير في التراكيز.
3 - المتبقي من تركيز الالكتروليت الضعيف عند التوازن الايوني = التركيز الأصلي – تركيز المتأين منها
4- أهمل قيمة تركيز المتأين المطروحة من التركيز الأصلي في حالة اذا كانت النسبة المؤية للتاين اقل من 5%. او اذا كانت قيمة ثابت التفكك اكبر من 10^{-4} فما فوق وخلافه يستخدم الدستور لحل المعادلة (لكن سنتجنب استخدام الدستور في حل المسائل)
5 – يمكن استخدام العلاقات الاتية في ايجاد المطلوب

اولا : علاقة ثابت تأين القاعدة الضعيفة K_b

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

ثانيا : درجة تأين (تفكك) القاعدة الضعيفة

درجة التفكك (التأين) = $\dfrac{\text{تركيز الجزء المتأين من المادة عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}}$

ثالثا : النسبة المئوية للتاين

النسبة المئوية للتفكك (التأين) = $\dfrac{\text{تركيز الجزء المتأين من المادة عند الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}} \times 100\ \%$

النسبة المئوية للتفكك (التأين) = درجة التفكك (التأين) $\times$ 100 %

تمرين 3 - 4

احسب درجة تأين الانلين $C_6H_5NH_2$ ($K_b = 3.8 \times 10^{-10}$) في محلوله المائي الذي تركيزه 0.1 M

$6.16 = \sqrt{38}$

الحل

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

التركيز الاولي	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 - $\underline{X}$ (يهمل)	X	X

$$3.8 \times 10^{-10} = \frac{[X][X]}{[0.1]}$$

$$X = 6.16 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيز المتأين عند الاتزان}}{\text{التركيز الاصلي}}$$

$$\frac{6.16 \times 10^{-6}}{0.1} = 6.16 \times 10^{-5}$$

سؤال خارجي/ احسب درجة تاين مثيل امين ($K_b = 4.9 \times 10^{-4}$) في محلوله المائي بتركيز 0.1 M

الحل

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

التركيز الاولي	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 - $\underline{X}$ (يهمل)	X	X

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

$$4.9 \times 10^{-4} = \frac{[X][X]}{[0.1]}$$

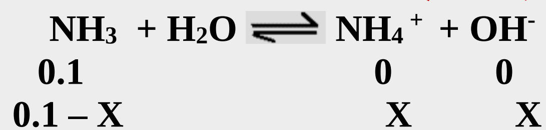
$$X^2 = 49 \times 10^{-6} \Rightarrow X = 7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{تركيز المتأين عند الاتزان}}{\text{التركيز الاصلي}} = \frac{7 \times 10^{-3}}{0.1} = 7 \times 10^{-2}$$

سؤال خارجي/ محلول 0.1M من الامونيا ودرجة تفككها 0.01 احسب درجة تفككها بعد تخفيف محلولها بالماء 100 مرة

الحل /

قبل التخفيف



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

NH_3		NH_4^+	OH^-
0.1		0	0
0.1 – X		X	X

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{المتأين عند الاتزان}}{\text{التركيز الاصلي}}$$

$$\frac{X}{0.1} = 0.01$$

$$X = 0.001\ M$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$K_b = \frac{[0.001][0.001]}{[0.1]} = 1 \times 10^{-5}$$

بعد التخفيف

$$\text{عدد مرات التخفيف} = \frac{\text{تركيز الامونيا قبل التخفيف}}{\text{تركيز الامونيا بعدالتخفيف}}$$

$$100 = \frac{0.1}{\text{تركيز الامونيا بعدالتخفيف}}$$

$$\text{تركيز الامونيا بعدالتخفيف} = 0.001\ M$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$10^{-5} = \frac{[X][X]}{[0.001]}$$

$$\text{المتأين من الامونيا } X = 10^{-4}\ M$$

$$\text{درجة التفكك} = \frac{[\text{المتأين من الامونيا بعد التخفيف}]}{[NH_3]}$$

$$\text{درجة التفكك} = \frac{10^{-4}\ M}{10^{-3}\ M} = 0.1$$



تخفيف الالكتروليتات الضعيفة

ان حالة الاتزان التي تتميز بها الالكتروليتات الضعيفة هي نفس حالة الاتزان التي درسناها في الفصل الثاني فهي تتاثر بقاعدة لو شاتليه . فخلال عملية التخفيف (اضافة الماء الى محلول الالكتروليت الضعيف) تزداد درجة تاين الالكتروليت الضعيف . وذلك لان التخفيف يميل الى تقليل عدد اجزاء المذاب في وحدة الحجم و لازالة تاثير عملية التخفيف حسب قاعدة لو شاتليه يزاح موقع الاتزان الاصلي الى موقع جديد وذلك بان يزداد تفكك جزيئات الحامض غير المتفككة فتنقص كميتها وتزداد كمية الايونات الناتجة من التفكك في وحدة الحجم من المحلول فيرجع المحلول الى حالة الاتزان مرة اخرى ولكن بموقع جديد .

قانون التخفيف

إن إضافة حجم معين من الماء إلى حجم معين من محلول او بالعكس سيؤدي إلى تغير في تركيز تلك المادة ولغرض إيجاد تركيز هذه المواد بعد الإضافة أو عدد مرات التخفيف يمكن تطبيق قانون التخفيف

$$M_1 . V_1 = M_2 . V_2$$

V_2 حجمه بعد التخفيف (الحجم الكلي) V_1 حجم المحلول قبل التخفيف

M_2 تركيز المحلول بعد التخفيف M_1 مولارية المحلول قبل التخفيف

$$\text{عدد مرات التخفيف} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{M_1}{M_2}$$

اثراء

قد ينطرح تساؤل وهو لماذا عند التخفيف يتفكك الالكتروليت الضعيف الى ايوناته وليس العكس اي تتحد الايونات لتكوين الجزيئات غير المتفككة طالما تنخفض تراكيز جميع الاصناف المذابة بنفس عدد مرات التخفيف ؟

لناخذ المثال الاتي وعند تركيز معين لمحلول مخفف من HCN تنشأ حالة الاتزان حسب التفاعل



$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ وبتطبيق علاقة ثابت تفكك الحامض الضعيف فان

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

لو خففنا المحلول الى 10 مرات مثلا فان تراكيز جميع مكونات المحلول تنخفض 10 مرات عما كانت عليه قبل التخفيف وبتطبيق قانون التخفيف او العلاقة الاتية يمكننا ايجاد تركيز كل مكون من مكونات المحلول بعد التخفيف

$$\text{عدد مرات التخفيف} = \frac{\text{التركيزقبل التخفيف}}{\text{التركيزبعد التخفيف}}$$

أي

$$[H^+]_{\text{بعد التخفيف}} = \frac{[H^+]_{\text{قبل التخفيف}}}{10}$$

$$[CN^-]_{\text{بعد التخفيف}} = \frac{[CN^-]_{\text{قبل التخفيف}}}{10}$$

$$[HCN]_{\text{بعد التخفيف}} = \frac{[HCN]_{\text{قبل التخفيف}}}{10}$$

وعند ايجاد نسبة تراكيز الايونات الناتجة من التفكك الى تركيز جزيئات الحامض غير المتفككة والتي تمثل اصطلاحا حاصل التفاعل (Q)

$$Q = \frac{\frac{[H^+]}{10} \times \frac{[CN^-]}{10}}{\frac{[HCN]}{10}}$$

$$Q = \frac{1}{10} \times \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

ولما كانت

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

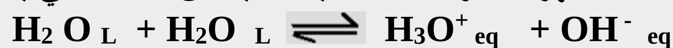
اذن

$$Q = \frac{1}{10} K_a$$

وعليه فان حاصل التفاعل اقل من ثابت تفكك الحامض وهذا يعني ان الحامض يزيد من تفككه (اتجاه التفاعل امامي) لحين الوصول الى حالة الاتزان ثانية

4-3: التأين الذاتي للماء

هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزئ ماء الى جزئ اخر للماء لتكوين ايون الهيدرونيوم وايون الهيدروكسيد .. وتعتبر هذه العملية عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء . اظهرت الدراسات العملية الدقيقة ان الماء النقي يعاني عملية تأين بسيطة .



$$H_2O_L + H_2O_L \rightleftharpoons H_3O^+_{eq} + OH^-_{eq}$$

او بشكل ابسط $H_2O_L \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ يمكن تمثيل هذا الاتزان بدلالة ثابت يدعى الحاصل الايوني للماء K_W

أي $K_w = [H^+][OH^-]$ حيث $K_w = 1\times 10^{-14}$ ((يحفظ))

من هذه العلاقة :

1 - نجد تركيز أيون الهيدروجين بدلالة تركيز أيون الهيدروكسيد وبالعكس لان قيمة K_w ثابتة

2 – تقاس حامضية وقاعدية المحاليل المائية استنادا الى قيمة $[H^+]$ أو قيمة $[OH^-]$ لكل منها . كما موضح

محاليل متعادلة $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M

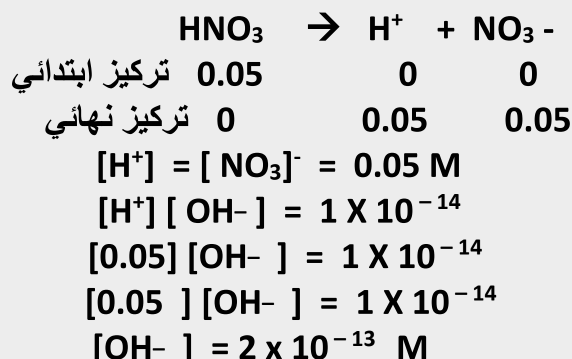
محاليل حامضية $[H^+] > 10^{-7}$ M او $[OH^-] < 10^{-7}$ M

محاليل قاعدية $[H^+] < 10^{-7}$ M او $[OH^-] > 10^{-7}$ M

ملاحظة :

في الماء وفي جميع المحاليل المتعادلة فإن $[OH^-] = [H^+] = 1\times 10^{-7}$ M . فعند إضافة حامض أو أي محلول ذو تأثير حامضي إلى الماء فإن ذلك يقود إلى زيادة $[H^+]$ المائية ويقلل حسب قاعدة لي شاتليه من $[OH^-]$ المائية حسب معادلة اتزان تفكك الماء. $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

اما عند إضافة قاعدة أو أي محلول ذو تأثير قاعدي إلى الماء النقي فإن ذلك يقود إلى زيادة $[OH^-]$ المائية ويقلل حسب قاعدة لي شاتليه من $[H^+]$ المائية .

مثال 3 – 6	تمرين 3 - 5
مثال 3 – 6 : احسب تركيزي كل من ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد في محلول 0.05 M من حامض النتريك HNO_3	**تمرين 3 - 5 احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائية في محلول يحتوي محلول ايونات الهيدروكسيد المائية بتركيز أ – 0.01 M ب - 2×10^{-9} M**
الحل	الحل
 $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ تركيز ابتدائي 0.05 0 0 تركيز نهائي 0 0.05 0.05 $[H^+] = [NO_3^-] = 0.05$ M $[H^+][OH^-] = 1\times 10^{-14}$ $[0.05][OH^-] = 1\times 10^{-14}$ $[0.05][OH^-] = 1\times 10^{-14}$ $[OH^-] = 2\times 10^{-13}$ M	أ : $[H^+][OH^-] = 1\times 10^{-14}$ $[H^+][0.01] = 1\times 10^{-14}$ $[H^+] = 1\times 10^{-12}$ M ب : $[H^+][OH^-] = 1\times 10^{-14}$ $[H^+][2\times 10^{-9}] = 1\times 10^{-14}$ $[H^+] = 5\times 10^{-6}$ M

سؤال : إحسب قيمة $[H^+]$ في محلول يحتوي على آيون الهيدروكسيد بتركيز 0.001 M . ثم بين طبيعة المحلول . ولماذا ؟

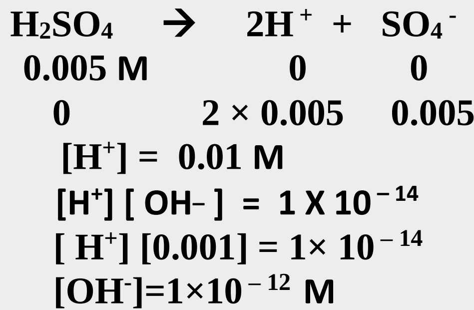
الحل

$$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$
$$[H^+][0.001] = 1\times 10^{-14}$$
$$[H^+] = 1\times10^{-11}\ M$$

المحلول قاعدي لأن $[H^+] < 1\times 10^{-7}\ M$

سؤال / احسب قيمة $[OH^-]$ في محلول مائي مخفف بتركيز 0.005 M من حامض الكبريتيك .

الحل



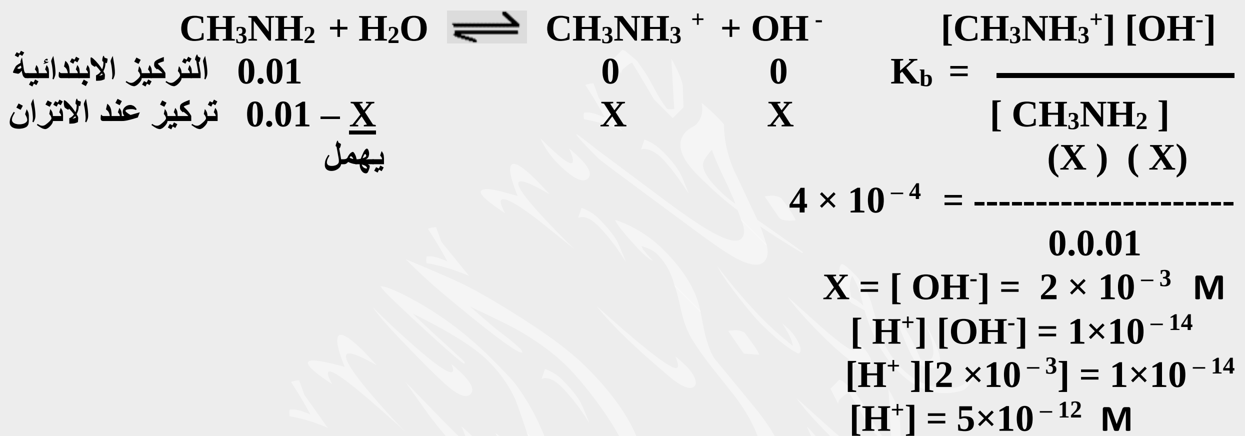
$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{-}$$

0.005 M	0	0
0	2 × 0.005	0.005

$$[H^+] = 0.01\ M$$
$$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$
$$[H^+][0.001] = 1\times 10^{-14}$$
$$[OH^-]=1\times10^{-12}\ M$$

سؤال/ احسب قيمة $[H^+]$ في محلول يحتوي على 0.01M من مثيل أمين CH_3NH_2 , $K_b = 4 \times 10^{-4}$

الحل



$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^{+} + OH^{-}$$

التركيز الابتدائية	0.01	0	0
تركيز عند الاتزان	0.01 – X (يهمل)	X	X

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

$$4 \times 10^{-4} = \frac{(X)(X)}{0.0.01}$$

$$X = [OH^-] = 2 \times 10^{-3}\ M$$
$$[H^+][OH^-] = 1\times10^{-14}$$
$$[H^+][2\times10^{-3}] = 1\times10^{-14}$$
$$[H^+] = 5\times10^{-12}\ M$$

5-3: الاس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) pH

الاس الهيدروجيني او الدالة الحامضية طريقة تستعمل للتعبير عن حامضية او قاعدية المحاليل عند معرفة التركيز المولاري لايونات الهيدروجين او ايونات الهيدروكسيد . وقد تم اللجوء الى هذه الطريقة لصعوبة التعامل مع قيم تراكيز هذه الايونات القليل جدا .

يكون التعبير عن تركيز ايونات الهيدروجين معرفا حسب الطريقة الاتية

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

يستعمل لايجاد $[H^+]$ عند معرفة pH

$$pH = -\log[H^+]$$

يستعمل لايجاد pH عند معرفة $[H^+]$

يكون التعبير عن تركيز ايونات الهيدروكسيد معرفا حسب الطريقة الاتية

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

يستعمل لايجاد $[OH^-]$ عند معرفة pH

$$pOH = -\log[OH^-]$$

يستعمل لايجاد pOH عند معرفة $[OH^-]$

كيفية إيجاد $[H^+]$ أو $[OH^-]$ من معرفة P^H أو P^{OH}

ملاحظة : يجب مراجعة خواص العمليات اللوغارتمية وحفظ $\log 10 = 1$, $\log 1 = 0$

تعريف :

$\log X = y$ اذن $X = \log^{-1} y$ او $X = 10^y$

الطريقة الاولى : من تطبيق العلاقة $[H^+] = 10^{-PH}$ والعلاقة $[OH^-] = 10^{-POH}$

مثال : قيمة pH محلول تساوي 5 احسب $[H^+]$ الحل $[H^+] = 10^{-PH}$ $[H^+] = 10^{-5}$	مثال : قيمة pH محلول تساوي 5.32 احسب $[H^+]$ علما $\log 4.78 = 0.68$ (تعني $4.78 = 10^{0.68}$) الحل : $[H^+] = 10^{-PH}$ $[H^+] = 10^{-5.32} \times 10^{+6} \times 10^{-6}$ $[H^+] = 10^{0.68} \times 10^{-6}$ $[H^+] = 4.78 \times 10^{-6}$

الطريقة الثانية : باستخدام العلاقة $pH = -\log[H^+]$ او العلاقة $pOH = -\log[OH^-]$

من هذه العلاقة يمكن ان نستنتج ان $[H^+] = \log^{-1} - pH$ او $[OH^-] = \log^{-1} - pOH$

مثال : قيمة pH محلول تساوي 5 احسب $[H^+]$ الحل $[H^+] = \log^{-1} - pH$ $[H^+] = \log^{-1} - 5$ $[H^+] = 10^{-5}$ M	مثال : قيمة pH محلول تساوي 5.32 احسب $[H^+]$ علما ان $\log 4.78 = 0.68$ الحل $[H^+] = \log^{-1} - pH$ $[H^+] = \log^{-1} - 5.32$ $[H^+] = \log^{-1}(-6 + 0.68)$ $[H^+] = \log^{-1} -6 \times \log^{-1} 0.68)$ $[H^+] = \log^{-1} -6 \times \log^{-1} 0.68)$ $[H^+] = 4.78 \times 10^{-6}$ (أخذنا العدد الصحيح -6 الذي يلي العدد 5.32 – ثم أضفنا إليه الفرق بينهما والذي هو 0.68 وقس على ذلك)

انتبه :((يفضل استخدام $[H^+] = 10^{-PH}$ اذا كانت قيمة الدالة الحامضية اعداد صحيحة))

مثال 3-7 : احسب قيمة pH محلول يكون فيه تركيز H^+ يساوي 0.05 M . علما ان log5 = 0.7

الحل

$pH = -\log [H^+]$

$pH = -\log 5 \times 10^{-2}$

$pH = -(\log 5 + \log 10^{-2})$

$pH = -(0.7 - 2)$

$pH = 1.3$

مثال 3 – 8
اذا كانت قيمة pH محلول تساوي 3.301 فكم يكون تركيز H^+ فيه علما ان log 5 = 0.699

الحل

الطريقة الاولى

$[H^+] = 10^{-PH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-3.301}$

$[H^+] = 10^{-3.301} \times 10^{+4} \times 10^{-4}$

$[H^+] = 10^{0.699} \times 10^{-4}$

$[H^+] = 5 \times 10^{-4}$

الطريقة الثانية

$[H^+] = \log^{-1} - pH$

$[H^+] = \log^{-1} - 3.301$

$[H^+] = \log^{-1}(-4 + 0.699)$

$[H^+] = \log^{-1} -4 \times \log^{-1} 0.699$

$[H^+] = 5 \times 10^{-4}$

تمرين 3 – 7
اذا علمت ان pH محلول لحامض النتريك تساوي 3.32 احسب مولارية المحلول ؟ log 4.79 = 0.68

الحل

الطريقة الاولى

$[H^+] = 10^{-PH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-3.32}$

$[H^+] = 10^{-3.32} \times 10^{+4} \times 10^{-4}$

$[H^+] = 10^{0.68} \times 10^{-4}$

$[H^+] = 5 \times 10^{-4}$



$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

حامض النتريك احادي البروتون فان

$[H^+] = [HNO_3] = 4.79 \times 10^{-4}$ M

الطريقة الثانية

$[H^+] = \log^{-1} - pH$

$[H^+] = \log^{-1} - 3.32$

$[H^+] = \log^{-1}(-4 + 0.68)$

$[H^+] = \log^{-1} -4 \times \log^{-1} 0.68$

$[H^+] = 4.79 \times 10^{-4}$



$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

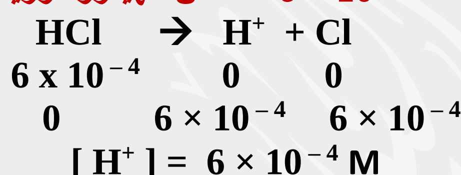
حامض النتريك احادي البروتون فان

$[H^+] = [HNO_3] = 4.79 \times 10^{-4}$ M

تمرين 3 – 6 :احسب قيمة الدالة الحامضية للمحاليل الاتية علما ان log 6= 0.778

الحل

أ – 6×10^{-4} حامض الهيدروكلوريك



$HCl \rightarrow H^+ + Cl$

6×10^{-4}	0	0
0	6×10^{-4}	6×10^{-4}

$[H^+] = 6 \times 10^{-4}$ M

$pH = -\log [H^+]$

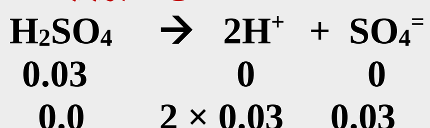
$pH = -\log 6 \times 10^{-4}$

$pH = -\log (6 \times 10^{-4})$

$pH = -(\log 6 + \log 10^{-4})$

$pH = -(0.778 - 4) = 3.222$

ب - 0.03 M حامض الكبريتيك



$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^=$

0.03	0	0
0.0	2×0.03	0.03

$[H^+] = 0.06$ M

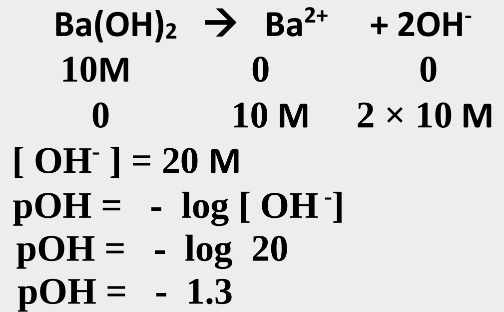
$pH = -\log [H^+]$

$pH = -\log 0.06$

$pH = 1.22$

سؤال / احسب قيمة الدالة القاعدية لمحلول $Ba(OH)_2$ من 10 M

الحل



$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$

10M	0	0
0	10 M	2 × 10 M

$[OH^-] = 20\ M$

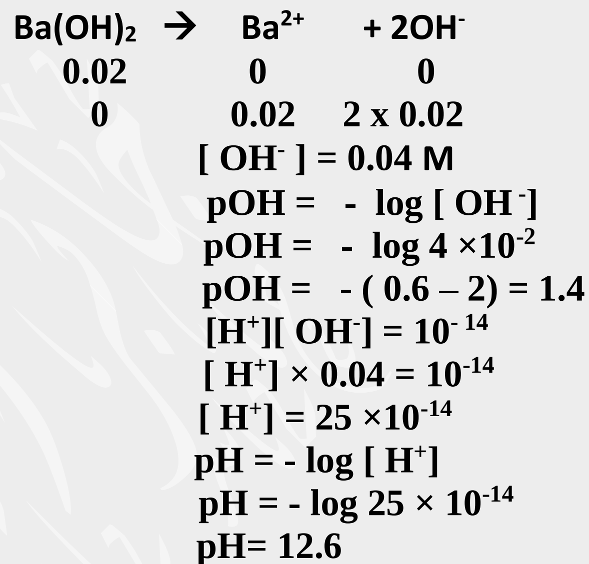
$pOH = -\log[OH^-]$

$pOH = -\log 20$

$pOH = -1.3$

سؤال / احسب $[OH^-]$ و $[H^+]$ و pOH و pH في محلول 0.02 M من $Ba(OH)_2$ هل وجدت علاقة بين pH و pOH للمحلول ؟ ما هي ؟ $\log 4 = 0.6$ $\log 25 = 1.4$

الحل



$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$

0.02	0	0
0	0.02	2 x 0.02

$[OH^-] = 0.04\ M$

$pOH = -\log[OH^-]$

$pOH = -\log 4 \times 10^{-2}$

$pOH = -(0.6 - 2) = 1.4$

$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$

$[H^+] \times 0.04 = 10^{-14}$

$[H^+] = 25 \times 10^{-14}$

$pH = -\log[H^+]$

$pH = -\log 25 \times 10^{-14}$

$pH = 12.6$

نعم هناك علاقة وهي ان حاصل جمع قيمتي pH و pOH يساوي 14 دائما

اشتقاق العلاقة التي تربط بين قيمتي pH و pOH

$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

$-\log([H^+][OH^-]) = -\log 10^{-14}$

$-\log[H^+] + (-\log[OH^-]) = -\log 10^{-14}$

$$pH + pOH = 14$$

تستخدم هذه العلاقة في ايجاد قيمة pH عند معرفة قيمة pOH وبالعكس وكذلك الاستدلال فيما اذا كان المحلول متعادلا او حامضيا او قاعديا وعلى النحو الاتي

$pH = pOH = 7$ المحلول متعادل

$pH < 7$ أو $pOH > 7$ المحلول حامضي

$pH > 7$ او $pOH < 7$ المحلول قاعدي

تمرين 3 – 9 :
احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH
للمحلول المائي لـ $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.015 M
هل المحلول حامضي ام قاعدي ؟ و لماذا ؟
log 3.3 = 0.52

الحل



$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

تركيز ابتدائي	0.015	0	0
تركيز نهائي	0	0.015	2×0.015

$[OH^-] = 0.03\ M$

المحلول قاعدي لان $[OH^-] > 1\times10^{-7}\ M$

$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.03} = 3.3\times 10^{-13}$$

$pH = -\log[H^+]$
$pH = -\log 3.3\times 10^{-13}$
$pH = -(\log 3.3\times 10^{-13})$
$pH = -(\log 3.3 + \log 10^{-13})$
$pH = -(0.52 - 13) = 12.48$
$pH + pOH = 14$
$pOH = 14 - 12.48 = 1.52$

مثال 3 - 9
احسب $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH
لمحلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 0.015 M
علما ان log 15 =1.176

الحل : يعد حامض HCl من الحوامض القوية احادية البروتون وعليه فان $[H^+] = [HCl]$ اذن

$[H^+] = 0.015\ M$
$pH = -\log[H^+]$
$pH = -\log 0.015$
$pH = -\log 15 \times 10^{-3}$
$pH = -(\log 15 \times 10^{-3})$
$pH = -(\log 15 + \log 10^{-3})$
$pH = -(1.176 - 3)$
$pH = 1.824$
$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{0.015}$$

$[OH^-] = 6.7 \times 10^{-13}$
$pH + pOH = 14$
$pOH = 14 - 1.824$
$pOH = 12.176$

سؤال خارجي /
محلول pH له تساوي 10.3 احسب تركيز $[H^+]$ فيه
Log 5 = 0.7

الحل

$[H^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H^+] = 10^{-10.3}$
$[H^+] = 10^{-10.3} \times 10^{+11} \times 10^{-11}$
$[H^+] = 10^{0.7} \times 10^{-11}$
$[H^+] = 5 \times 10^{-11}\ M$

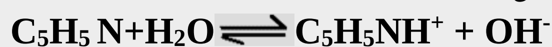
سؤال خارجي : محلول اسه الهيدروكسيدي pOH تساوي 5.5 احسب تركيز $[OH^-]$ فيه.
$\log^{-1} 0.5 = 3$

الحل

$[OH^-] = 10^{-pOH}$
$[OH^-] = 10^{-5.5}$
$[OH^-] = 10^{-5.5} \times 10^{+6} \times 10^{-6}$
$[OH^-] = 10^{0.5} \times 10^{-6}$
$[OH^-] = 3 \times 10^{-6}\ M$

سؤال خارجي / محلول مائي من البريين C_5H_5N دالته الحامضية تساوي 9 ودرجة تفككه تساوي 10^{-4} , احسب الدالة الحامضية للمحلول عندما تصبح درجة تفككه 0.001 ؟

الحل



$$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$$

$$pH + pOH = 14$$

$$9 + pOH = 14$$

$$pOH = 5$$

$$[OH^-] = 10^{-POH} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}$$

درجة التأين = المتأين عند الاتزان / التركيز الاصلي

$$\text{التركيز الاصلي} = \frac{0.00001}{0.0001} = 0.1\ M$$

$$K_b = \frac{[OH^-][C_5H_5NH^+]}{[C_5H_5N]}$$

$$K_b = \frac{[10^{-5}][10^{-5}]}{[0.1]} = 1\times 10^{-9}$$

حسابات عندما تصبح درجة التأين = 0.001

نفرض التركيز الاصلي = C

درجة التأين = المتأين عند الاتزان / التركيز الاصلي

المتأين عند الاتزان = 0.001 C 1

$$K_b = \frac{[OH^-][C_5H_5NH^+]}{[C_5H_5N]}$$

$$1\times 10^{-9} = \frac{[0.001C][0.001C]}{[C]}$$

[C] = 0.001 M تركيز المحلول

بالتعويض في معادلة 1

اذن المتأين عند الاتزان = 10^{-6} M

$$[OH^-] = 10^{-6}\ M$$

$$pOH = -\log 10^{-6}$$

$$pOH = 6$$

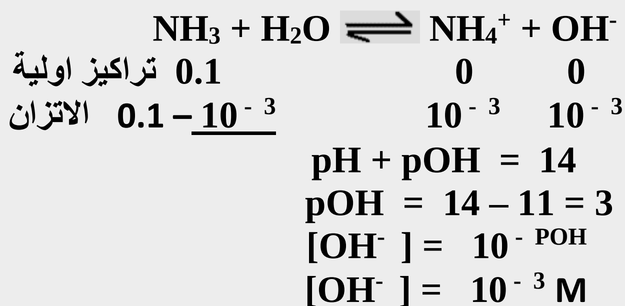
$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - 6$$

$$pH = 8$$

سؤال خارجي / pH محلول مائي من الامونيا تركيزه 0.1 M تساوي 11 احسب pH المحلول عندما يصبح تركيزه 0.001 M ؟

الحل



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

تراكيز اولية 0.1   0   0

الاتزان $0.1 - 10^{-3}$ 10^{-3} 10^{-3}

$$pH + pOH = 14$$

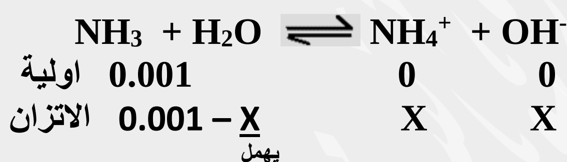
$$pOH = 14 - 11 = 3$$

$$[OH^-] = 10^{-POH}$$

$$[OH^-] = 10^{-3}\ M$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$K_b = \frac{[10^{-3}][10^{-3}]}{[0.1]} = 1\times 10^{-5}$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

اولية 0.001   0   0

الاتزان $0.001 - X$ (يهمل)   X   X

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1\times 10^{-5} = \frac{[X][X]}{[0.001]}$$

$X = 1\times 10^{-4}$ M يمثل تركيز الهيدروكسيد

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log 1\times 10^{-4} = 4$$

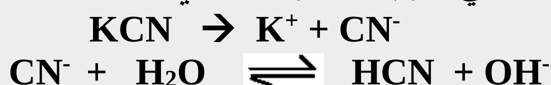
$$pH + pOH = 14$$

$$pH + 4 = 14 \Longrightarrow pH = 10$$

6-3: التمذوب Solvolysis

التمذوب : مصطلح يقصد به تفاعل المادة مع المذيب المستعمل لاذابتها. ومن اهم هذه التفاعلات ما يحدث في المحاليل المائية

التحلل المائي : هو تفاعل الصنف المذاب مع جزيئات الماء وذلك عندما يكون الماء هو المذيب مما يسبب اضطراب في الاتزان الايوني للماء فمثلا تفاعل أيون السيانيد السالب(قاعدة قرينة) مع جزيئات الماء حيث يتكون نتيجة لذلك حامض ضعيف فيسبب اضطراب في اتزان ايوني الهيدروجين والهيدروكسيد في الماء وبالتالي تكوين محلول قاعدي .



$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

سؤال / ما المقصود بالملح والى كم صنف يصنف ؟

الملح ألكتروليت قوي ناتج من اتحاد أيون سالب مصدره حامض مع أيون موجب مصدره قاعدة , بمعنى آخر هو مركب آيوني ناتج من تفاعل حامض (قوي أو ضعيف) مع قاعدة (قوية أو ضعيفة) . والملح على أنواع ملح متعادل وملح حامضي وملح قاعدي . مثلا



$$H^+Cl^- + Na^+OH^- \rightarrow Na^+Cl^- + H_2O$$



$$HCN + KOH \rightarrow KCN + H_2O$$

وعلى ضوء ذلك يمكن تصنيف الأملاح إلى :

أولا : الأملاح المشتقة من الحوامض القوية والقواعد القوية

ثانياً : الأملاح المشتقة من الحوامض الضعيفة والقواعد القوية

ثالثاً : الأملاح المشتقة من الحوامض القوية والقواعد الضعيفة

رابعاً : الأملاح المشتقة من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة

أولا : الأملاح المشتقة من الحوامض القوية والقواعد القوية

خصائصها :

1- عند ذوبانها في الماء تتفكك إلى ايونات موجبة تعود للقاعدة القوية وايونات سالبة تعود للحامض القوي

2 - هذا النوع من الاملاح يعطي محاليل متعادلة اي pH تساوي 7 مهما كان تركيزها لان ليس لايوناتها الموجبة ولا لايوناتها السالبية القابلية على التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء وبالتالي فان الاتزان الموجود بين ايوني الهيدروجين والهيدروكسيد لا يضطرب لذا تبقى محاليلها متعادلة .

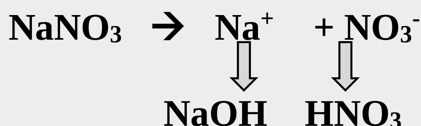


$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

حامض قرين ضعيف   قاعدة قرينة ضعيفة

طريقة التعرف على هذا النوع من الأملاح:

الايون الموجب يعود لقاعدة قوية والايون السالب يعود لحامض قوي

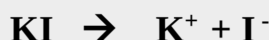


$$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$$

$Na^+ \Downarrow NaOH$ $NO_3^- \Downarrow HNO_3$

علل /المحلول المائي المخفف لملح يوديد البوتاسيوم متعادل كيميائيا .

جواب / لان يوديد البوتاسيوم ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية فعند ذوبانه في الماء يتفكك الى ايونات I^- و K^+ ولان ايون اليوديد قاعدة ضعيفة وايون البوتاسيوم حامض ضعيف فكلاهما لا يتفاعلان مع الماء بشكل ملحوظ وبالتالي فان الاتزان الموجود بين ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد لا يضطرب فيبقى المحلول متعادلا .



$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$

علل/ لا تتغير قيمة pH الماء عند إذابة نترات البوتاسيوم فيه ؟

ج / نترات البوتاسوم ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية عند ذوبانها في الماء تفكك الى ايونات K^+ وايونات NO_3^- ولان ايون البوتاسيوم حامض ضعيف وايون النترات قاعدة ضعيفة فكلاهما لا يتفاعل مع الماء وعليه فان الاتزان الموجود بين ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد لا يضطرب فلا تتغير قيمة pH الماء .

ثانياً : الأملاح المشتقة من الحوامض الضعيفة والقواعد القوية

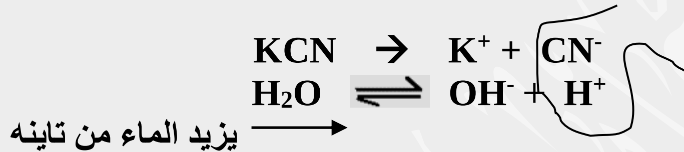
خصائصها

1 -عند ذوبانها في الماء تتفكك الى ايونات موجبة تعود للقاعدة القوية وايونات سالبة تعود للحامض الضعيف

2 – يكون المحلول الناتج ذو صفة قاعدية بسبب قابلية الايون السالب للملح على التفاعل مع الماء لتكوين ايون الهيدروكسيد OH^- . او بعبارة أخرى بسبب قابلية الايون السالب على التفاعل مع ايون H^+ ليتكون حامض ضعيف مما يتسبب نقص في كمية H^+ فيتاين الماء لسد النقص الحاصل مما يؤدي الى زيادة في كمية OH^- فيصبح المحلول قاعدي

3 – الدالة الحامضية للمحلول اكبر من 7 دائما .

مثال



$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

يزيد الماء من تاينه

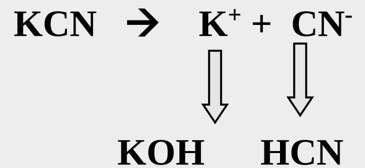
يمكن وصف عملية التحلل المائي لهذا النوع من الاملاح بمعادلة واحدة



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

<u>و يمكن التعرف على هذا النوع من الأملاح من خلال</u>

أ - ايوناتها الموجبة تعود لقواعد قوية وايوناتها السالبة تعود لحوامض ضعيفة



$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$

KOH HCN

ب - ناتج ذوبانها في الماء هو حامض ضعيف وقاعدة قوية .

ج - قيمة الدالة الحامضية لهذا النوع من الاملاح أكبر من 7 دائما.

د - معرفة ثابت التحلل المائي للايون السالب .

هـ - أن ذوبانه في الماء يسبب زيادة في قيمة pH الماء

د - تتفاعل مع الحوامض القوية محررة الحوامض الضعيفة والأملاح المتعادلة مثال ذلك



$$NaCN + HCl \rightarrow HCN + NaCl$$

علل / محلول خلات البوتاسيوم المائي قاعدي التاثير .

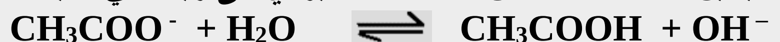
الجواب / لانه ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية عند ذوبانه في الماء يتفكك الى ايون K^+ و ايون CH_3COO^- ولان ايون CH_3COO^- قاعدة قرينة قوية نسبيا فانها تتفاعل مع الماء (تتحلل مائيا) لتكوين ايون OH^-



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

جواب اخر :

بسبب قابلية الايون السالب على التفاعل مع ايون H^+ ليتكون حامض ضعيف مما يتسبب نقص في كمية H^+ فيتاين الماء لسد النقص الحاصل مما يؤدي الى زيادة في كمية OH^- فيصبح المحلول قاعدي



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

علل / تزداد قيمة pH الماء المقطر عند إذابة كمية من KCN فيه .

الجواب /لان سيانيد البوتاسيوم ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية عند ذوبانه في الماء يتفكك الى ايون K^+ و ايون CN^- ولان ايون CN^- قاعدة قرينة قوية نسبيا فانها تتفاعل مع الماء(تتحلل مائيا) لتكوين ايون الهيدروكسيد و حامض HCN فينخفض تركيز ايون الهيدروجين المائي ويزداد تركيز ايون الهيدروكسيد الناتجة من تاين الماء فيصبح المحلول قاعدي فتزداد pH لانها تتناسب عكسيا مع قيمة $[H^+]$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

قوانين التحلل المائي لملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية (ملح قاعدي التأثير)

يتضح مما سبق ان عملية التحلل المائي للايون السالب هي عبارة عن تفاعل الايون السالب مع الماء ويعد مثل هذا التفاعل نوع من انواع الاتزان الايوني ويدعى ثابت الاتزان لهذا التفاعل بثابت التحلل المائي ويرمز له بالرمز K_h

$K_h = \dfrac{K_w}{K_a}$ $pK_h = pk_w - pk_a$ $pK_h = -\log k_h$ يمثل اس ثابت تحلل الملح $pk_w = -\log 10^{-14}$ يمثل اس ثابت الحاصل الايوني للماء $pk_a = -\log k_a$ يمثل اس ثابت تفكك الحامض الضعيف	$[H^+] = \sqrt{\dfrac{Kw \cdot Ka}{[salt]}}$ $pH = 1/2\,[Pk_w + Pk_a + \log[C]]$ $[C]$ يرمز لتركيز الملح

اشتقاق علاقة تربط بين ثابت التحلل المائي للملح (ثابت التحلل المائي للايون السالب الذي يمثل القاعدة القرينة للحامض المشتق منه الملح) وثابت تفكك الحامض الضعيف :

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

بضرب وقسمة قيمتي البسط والمقام بـ $[H^+]$

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-][H^+]}{[CN^-][H^+]}$$

$$K_h = \frac{[HCN]K_w}{[CN^-][H^+]}$$

$$K_h = K_w \times \frac{1}{K_a}$$

اشتقاق علاقة لايجاد تركيزايون الهيدروجين او ايون الهيدروكسيد لمحلول الملح القاعدي

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

ان $[OH^-]$ يعود بدرجة كبيرة الى تفاعل ايون السيانيد مع الماء بمعنى ان $[OH^-]$ القادم من تأين الماء قليل جدا وعليه فان المعادلة الكيميائية للتحلل المائي للايون السالب تقود إلى أن

$[HCN] \approx [OH^-]$ وأن $[CN^-] \approx [KCN]$ وبالتعويض بالعلاقة اعلاه نحصل

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[KCN]}$$

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{[KCN]}$$ ومنها يمكن استنتاج العلاقة ادناه

$$[OH^-]^2 = \frac{K_w}{K_a} \times [KCN]$$

وحيث ان $$[OH]^2 = \frac{(K_w)^2}{[H^+]^2}$$

$$\frac{(K_w)^{2}}{[H^+]^2} = \frac{K_w}{K_a} \times [KCN]$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_w \cdot K_a}{[KCN]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{Kw \cdot Ka}{[KCN]}}$$

$$-\log [H^+] = 1/2 \times -(\log k_w + \log k_a - \log [KCN])$$

$$pH = 1/2 [Pk_w + Pk_a + \log [C]]$$

علل / ثابت التحلل المائي للملح يتناسب عكسياً مع ثابت تفكك الحامض المشتق منه ذلك الملح .

ج / لأنه كلما كان الحامض ضعيفاً (k_a مقداراً صغيراً جداً) فإن قاعدته القرينة تكون قوية فتتفاعل مع الماء بمعنى أخر يتحلل الملح مائياً إلى درجة أكبر فيكون K_h مقدار كبير نسبة إلى K_a.

مثال 3 – 10

ما قيمة ثابت تحلل ملح خلات البوتاسيوم ؟ اذا علمت ان $Ka_{CH3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل

ملح خلات البوتاسيوم مشتق من حامض ضعيف CH_3COOH وقاعدة قوية $NaOH$ اذن

$$K_h = \frac{K_W}{K_a}$$

$$K_h = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

مثال 3 – 11

احسب قيمة pH محلول خلات الصوديوم تركيزه 0.01 M $Ka_{CH3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل

$$pH = 1/2 [pK_W + pK_b + \log [C]]$$

$$pH = 1/2 [14 + 4.74 - 2] = 8.37$$

تمرين 3 – 10

احسب تركيز ايون الهيدروكسيد للمحلول المائي لملح KCN $K_{a\ HCN} = 4.9 \times 10^{-10}$ تركيزه 0.1 M هل المحلول حامضي ام قاعدي ؟

الحل

ملح KCN ملح مشتق من قاعدة قوية KOH وحامض ضعيف HCN اذن

$$[H^+] = \sqrt{\frac{Kw \cdot Ka}{[salt]}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 4.9 \times 10^{-10}}{0.1}}$$

$$[H^+] = \sqrt{49 \times 10^{-24}}$$

$$[H^+] = 7 \times 10^{-12}$$

$$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{7 \times 10^{-12}} = 1.43 \times 10^{-3}\ M$$

$[OH^-] > 10^{-7}\ M$ المحلول قاعدي لان

سؤال خارجي / اذيب 4.2 g من NaF (M = 42g/ mol) في 2 L من الماء النقي , ما قيمة pH المحلول الناتج $k_a = 5\times10^{-4}$ $\log 5 = 0.7$

الحل : ملح NaF مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف

$$[NaF] = \frac{m}{M_{g/mol} \times V_L}$$

$$[NaF] = \frac{4.2\ g}{42_{g/mol} \times 2\ L} = 0.05\ mol/L$$

$$pH = 1/2 (pk_w + pk_a + \log [C])$$

$$pH = 1/2 [-\log k_w + (-\log k_a) + \log [c]]$$

$$pH = 1/2 (14 + 3.3 - 1.3) \Rightarrow pH = 1/2 \times 16 \Rightarrow pH = 8$$

ملاحظة / 1 - يحق للطالب اختيار أي من الطريقتين للحل

2 – على الطالب حفظ قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء K_w وتساوي 1×10^{-14}

سؤال خارجي / احسب تركيز محلول لملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية فيه تركيز ايون الهيدروجين يساوي 1×10^{-8} M وثابت تحلله المائي يساوي 1×10^{-10}

الحل

الطريقة الثانية	الطريقة الاولى
$pK_h = pK_w - pK_a$ $-\log 1\times 10^{-10} = 14 - pK_a$ $10 = 14 - pK_a$ $pK_a = 4$ $pH = -\log [H^+]$ $pH = -\log 10^{-8}$ $pH = 8$ $pH = 1/2\ pK_w + pK_a + \log [C]$ $8 = 1/2\ [14 + 4 + \log [C]]$ بضرب طرفي المعادلة × 2 $16 = 14 + 4 + \log [C]$ $\log [C] = -2$ $[C] = \log^{-1} -2$ $[C] = 0.01$ M	$K_h = \frac{K_w}{K_a}$ $1\times 10^{-10} = \frac{1\times 10^{-14}}{K_a}$ $K_a = 1\times 10^{-4}$ $[H^+] = \sqrt{\frac{Kw \cdot Ka}{[salt]}}$ $1\times 10^{-8} = \frac{10^{14} \times 1\times 10^{-4}}{[salt]}$ $1\times 10^{-16} = \frac{10^{14} \times 1\times 10^{-4}}{[salt]}$ $[salt] = 0.01$ M

فائدة :

اولا /عند اذابة ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية في الماء فان p^H الماء تزداد باعتبار الملح ذو تاثير قاعدي ويمكن استخدام العلاقة التالية لايجاد مقدار التغير في الدالة الحامضية او الدالة الحامضية للمحلول بعد اضافة الماء

$$\Delta pH = (pH)_2 - (pH)_1$$

ΔpH تمثل التغير في الدالة الحامضية للماء

$(pH)_1$ تمثل الدالة الحامضية للماء وتساوي 7

$(pH)_2$ تمثل الدالة الحامضية للمحلول بعد اضافة الماء

ثانيا /ان اضافةاي مادة لها تاثيرقاعدي فان مقدار التغير في الدالة الحامضية للماء او للمحلول الاصلي موجب

سؤال خارجي / أذيب 0.2 mole من CH_3COOK في لتر واحد من الماء النقي فتغيرت pH الماء بمقدار وحدتين احسب ثابت تحلل الملح .

الحل

$\Delta pH = (pH)_2 - (pH)_1$

$2 = (pH)_2 - 7 \Longrightarrow (pH)_2 = 9$

$[H^+] = 10^{-PH} \Longrightarrow [H^+] = 10^{-9}$ M

$[CH_3COOK] = \frac{n \text{ mol}}{V \text{ L}} = 0.2$ mol / L

$[H^+] = \sqrt{\frac{Kw \cdot Ka}{[salt]}}$

$1x\,10^{-9} = \sqrt{\frac{10^{14} \times K_a}{0.2}}$

بتربيع طرفي المعادلة وحل المعادلة نحصل على

$K_a = 2 \times 10^{-5}$

$K_h = \frac{k_W}{K_a}$

$K_h = 5 \times 10^{-10}$

سؤال خارجي/ pOH محلول 0.01 M لاحد الاملاح تساوي 6 احسب Pk_a الالكتروليت الضعيف المشتق منه ذلك الملح .

الحل :

$pOH + pH = 14$

$pH = 8$

اذن الملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية

$pH = 1/2\, [\, pk_w + pk_a + \log [C]\,]$

$8 = 1/2\ [14 + pk_a + \log 10^{-2}]$

$8 = 1/2\, [\,14 + pk_a - 2\,]$

بضرب طرفي المعادلة × 2

$16 = 14 + Pk_a - 2$

$pk_a = 4$

سؤال خارجي / بين ايهما يتحلل اكثر ، فورمات الصوديوم HCOONa أم سيانيد الصوديوم NaCN ؟ ولماذا ؟ $k_{a\,HCN} = 4.9 \times 10^{-10}$, $K_{a\,HCOOH} = 1.7 \times 10^{-4}$

الحل

$k_{a\,HCN} = 4.9 \times 10^{-10}$

$K_{h\,NaCN} = \frac{K_w}{K_{a\,HCN}}$

$K_{h\,NaCN} = 2 \times 10^{-5}$

$K_{a\,HCOOH} = 1.7 \times 10^{-4}$

$K_{h\,HCOONa} = \frac{K_w}{K_{a\,HCOOH}}$

$K_{h\,HCOONa} = 6 \times 10^{-11}$

نلاحظ ان قيمة $K_{h\,NaCN}$ اكبر من قيمة $K_{h\,HCOONa}$ وعليه فان NaCN يتحلل اكثر .

سؤا ل خارجي / محلولان تركيزيهما متساويان ويساوي 0.2 M احدهما لملح دالته القاعدية تساوي 5 والاخر لالكتروليت ضعيف مشتق منه الملح احسب درجة تفكك الالكتروليت الضعيف في محلوله .

الحل

بالنسبة للمحلول الملحي	بالنسبة للالكتروليت الضعيف (الحامض الضعيف)
$pOH + pH = 14$ $pH = 9$ المحلول لملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف $[H^+] = 10^{-PH}$ $[H^+] = 10^{-9}$ M $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \; K_a}{[C]}}$ $1x\,10^{-9} = \sqrt{\frac{10^{14} \times K_a}{0.2}}$ $1x\,10^{-18} = \frac{10^{-14} \times K_a}{0.2}$ $K_a = 2 \times 10^{-5}$	$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ 0.2 0 0 0.2 - X X X $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ $2 \times 10^{-5} = \frac{X \times X}{0.2}$ $X = 2 \times 10^{-3}$ درجة تأين = [المتاين] / [التركيز الاصلي] درجة تأين = $\frac{0.002}{0.2} = 0.01$

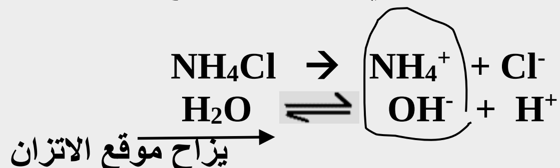
ثالثاً : الأملاح المشتقة من الحوامض القوية والقواعد الضعيفة

خصائصها

1 - عند ذوبانها في الماء تتفكك الى ايونات موجبة للقاعدة الضعيفة وايونات سالبة للحامض القوي .

2 – يكون المحلول الناتج ذو صفة حامضية بسبب قابلية الايون الموجب على التفاعل مع الماء لتكوين القاعدة الضعيفة غير المتاينة اضافة الى ايون الهيدروجين فيضطرب الاتزان الموجود بين ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد وبالنتيجة زيادة تركيز ايون الهيدروجين في المحلول ويصبح المحلول حامضيا .

3 – الدالة الحامضية للمحلول اقل من 7 دائما


$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$
يزاح موقع الاتزان

يمكن كتابة التحلل بمعادلة واحدة


$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

ويمكن التعرف على هذا النوع من الأملاح من خلال :

أ ـ الايون الموجب يعود لقاعدة ضعيفة والايون السالب يعود لحامض قوي $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$



$NH_4OH \quad HCl$

ب ـ قيمة الدالة الحامضية لهذا النوع من الأملاح أقل من 7 دائما .

ج ـ معرفة ثابت التحلل المائي للايون الموجب .

د ـ أن ذوبانه في الماء يسبب إنخفاضا في قيمة P^H الماء.

هـ ـ تتفاعل مع القواعد القوية محررة القواعد الضعيفة و الأملاح المتعادلة .

$$NH_4Cl + KOH \rightarrow NH_4OH + KCl$$

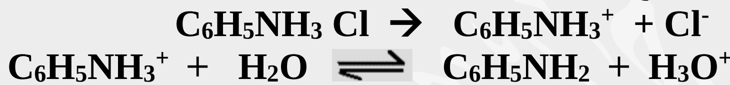


علل/ المحلول المائي لكلوريد الانلينيوم $C_6H_5NH_3\,Cl$ حامضي .

الجواب / لانه ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة عند ذوبانه في الماء يتفكك الى ايون $C_6H_5NH_3^+$ و ايون Cl^- ولان ايون $C_6H_5NH_3^+$ حامض قرين قوي نسبيا فانه يتفاعل مع الماء لتكوين الانلين اضافة الى ايون الهيدروجين فيضطرب الاتزان الموجود بين ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد وبالنتيجة زيادة تركيز ايون الهيدروجين في المحلول ويصبح المحلول حامضيا .

$$C_6H_5NH_3\,Cl \rightarrow C_6H_5NH_3^+ + Cl^-$$

$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+$$



علل / تنخفض القيمة العددية لـ P^H الماء النقي عند إذابة نترات الامونيوم NH_4NO_3 فيه .

الجواب :

لانه ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة عند ذوبانه في الماء يتفكك الى ايوني NH_4^+ و NO_3 و ايون NH_4^+ حامض قرين قوي نسبيا فانه يتفاعل مع الماء لتكوين الامونيا اضافة الى ايون الهيدروجين وبالنتيجة زيادة تركيز ايون الهيدروجين في المحلول وجعله حامضيا . فتنخفض قيمة pH الماء لان الـ pH تتناسب عكسيا مع قيمة تركيز ايون الهيدروجين .

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$



قوانين التحلل المائي لملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة (ملح حامضي التأثير)

$K_h = \frac{K_w}{K_b}$	$[H^+] = \sqrt{[C] \times \frac{K_w}{K_b}}$ $pH = 1/2[pk_w - pk_b - \log [C]]$ $pk_b = -\log k_b$ اس ثابت تفكك القاعدةالضعيفة

اشتقاق علاقة تربط بين ثابت تحلل الايون الموجب للملح مع ثابت تفكك القاعدة الضعيفة المشتق منها الملح :

حسب المعادلة $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$ فان

$$K_h = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

ولكن $[H^+] = \frac{K_w}{[OH]}$

$$K_h = \frac{K_w[NH_3]}{[NH_4^+][OH]}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad ....2$$

اشتقاق علاقة لايجاد تركيز ايون الهيدروجين في محاليل هذا الصنف من الاملاح :

وحيث ان

$$K_h = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

ان تركيز ايون الهيدرونيوم (الهيدروجين) يعود بدرجة كبيرة الى تفاعل ايون الامونيوم مع الماء بمعنى ان تركيز ايون الهيدرونيوم القادم من تأين الماء قليل جدا وعليه فان المعادلة الكيميائية للتحلل المائي للايون الموجب تقود إلى أن

$[H^+] \approx [NH_3]$ وإن $[NH_4^+] \approx [NH_4Cl]$ وبالتعويض في العلاقة اعلاه نحصل

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[NH_4Cl]}$$

وبالتعويض في المعادلة رقم (2) نحصل

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{[NH_4Cl]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot [NH_4Cl]}{K_b}}$$

$$pH = 1/2 [pK_W - pK_b - \log [Salt]]$$

مثال 3 – 12	تمرين 3 – 11
كم هي قيمة pH محلول كلوريد الامونيوم تركيزه 0.2 mol $K_{b\ NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$	احسب p OH محلول نترات الامونيوم بتركيز 0.5 M ($pK_{b\ NH_3} = 4.74$) ثم بين هل ان المحلول حامضي ام قاعدي ؟
الحل كلوريد الامونيوم ملح مشتق من قاعدة ضعيفة NH_3 وحامض قوي HCl $pH= 1/2 [pk_w - pk_b - \log [C]]$ $pH = 1/2 [14 - 4.74 - (- 0.7)] = 4.98$	$pH= 1/2 [pk_w - pk_b - \log [C]]$ $pH = 1/2 [14 - 4.74 + 0.3]$ $pH = 4.78$ $pH + pOH = 14$ $pOH = 14 - 4.78 = 9.22$ المحلول ذو تاثير حامضي لان $pH < 7$

فائدة :

اولا /عند اذابة ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة في الماء فان pH الماء تنخفض باعتبار الملح ذو تاثير حامضي ويمكن استخدام العلاقة التالية لايجاد مقدار التغير في الدالة الحامضية او الدالة الحامضية للمحلول بعد اضافة الماء .

$\Delta pH = (pH)_2 - (pH)_1$ تمثل التغير في الدالة الحامضية للماء

$(pH)_1$ تمثل الدالة الحامضية للماء وتساوي 7

ثانيا / ان اضافة اي مادة لها تاثير حامضي فان قيمة مقدار التغير في الدالة الحامضية للماء او للمحلول الاصلي سالبة .

سؤال خارجي / ما تركيز نترات المثيل امونيوم $CH_3NH_3NO_3$ التي عند إضافة 10mL منها إلى 0.5 L من الماء تتغير قيمة pH الماء بمقدار وحدة واحدة علماً أن pH لمحلول 1 M مثيل أمين = 12

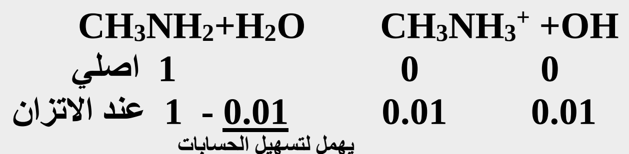
الحل

اولا : حسابات ايجاد K_b لمثيل امين

$pH + pOH = 14$

$pOH = 14 - 12 = 2$

$[OH^-] = 10^{-POH} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2}$



	$CH_3NH_2 + H_2O$	$CH_3NH_3^+$	$+OH$
اصلي	1	0	0
عند الاتزان	1 - 0.01	0.01	0.01

يهمل لتسهيل الحسابات

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

$$K_b = \frac{[10^{-2}][10^{-2}]}{[1]} = 10^{-4}$$

ثانيا : حسابات لايجاد تركيز المحلول الملحي بعد اضافتها للماء $CH_3NH_3NO_3$ ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة

$\Delta pH = (pH)_2 - (pH)_1$

$-1 = pH_2 - 7 \Rightarrow pH = 6$

$pH = 1/2 [pk_w - pk_b - \log [C]]$

$pK_b = -\log K_b \Rightarrow pk_b = -\log 10^{-4}$

$Pk_b = 4$

$6 = 1/2 [14 - 4 - \log [C]]$

$12 = 10 - \log [C]$

$\log [C] = -2$

$[C] = \log^{-1} - 2$

$[C] = 0.01 M$

$M_1 V_1 = M_2 V_2$

$10mL \times M_1 = 510mL \times 0.01 M$

$M_1 = 0.51 mol/L$

سؤال خارجي/ ما عدد مولات ملح يلزم إذابته في ربع لتر من الماء المقطر لكي تنخفض pH الماء بمقدار ثلاث وحدات علماً أن $K_h = 1 \times 10^{-9}$ للملح

الحل

$K_h = K_w / K_b$

$K_b = 10^{-5} \Rightarrow pk_b = -\log 10^{-5}$

$pk_b = 5$

$\Delta pH = (pH)_2 - (pH)_1$

$-3 = PH_2 - 7 \Rightarrow pH = 4$

$pH = 1/2 [pk_w - pk_b - \log [C]]$

$4 = 1/2 [14 - 5 - \log[C]]$

بضرب طرفي المعادلة في 2

$8 = [14 - 5 - \log[C]]$

$\log[C] = 1 \Rightarrow [C] = \log^{-1} 1$

$[C] = 10 M$

$n = M \times V_L$

$n = 10 \times 0.25 = 2.5 mol$

سؤال خارجي / احسب pH محلول حجمه نصف لتر يحتوي 0.08 mole من ملح كلوريد البريديوم C_5H_5NHCl ثم بيّن طبيعة المحلول , $k_{b\ C5H5N} = 1.6 X 10^{-9}$

الحل

$$[C_5H_5NHCl] = \frac{n \text{ mole}}{V L} = 0.16 M$$

$Pk_b = -\log 1.6 \times 10^{-9}$

$Pk_b = 8.79$

$pH = 1/2 [pk_w - pk_b - \log [C]]$

$pH = 1/2 [14 - 8.79 + 0.79]$

$pH = 3$

المحلول ذو تاثير حامضي لان $pH < 7$

3-7: تأثير الايون المشترك

لقد درسنا فيما سبق سلوك محاليل مائية تتكون من مذاب فقط هو حامض أو قاعدة أو ملح , أما في هذا الجزء فسندرس سلوك محلول مائي يحتوي على مادتين احدهما الكتروليت ضعيف يتشابهان في احتوائهما على ايون مشترك , مثال ذلك محلول مائي يحتوي على حامض الخليك اضيف اليه الكتروليت قوي مثل خلات البوتاسيوم



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



$$CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^+$$

ولو تأملنا معادلتي تفككهما نلاحظ أن ايون الخلات CH_3COO^- هو ايون مشترك بين المذابين . وينتج من هذه العملية زيادة ملحوظة في تركيز ايون الخلات عند مقارنته بتركيزه قبل الاضافة الامر الذي يؤدي الى اخلال في حالة اتزان محلول حامض الخليك وبالتالي ازاحة الاتزان نحو اليسار مما يقود الى تقليل تأين الالكتروليت الضعيف .

الايون المشترك

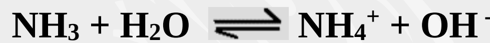
هو ايون ناتج من تفكك الكتروليت قوي يشابه أحد ايوني الالكتروليت الضعيف , فعند إضافته إلى الالكتروليت الضعيف يزيد من سرعة التفاعل الخلفي , أي أنه يقلل من تفكك الالكتروليت الضعيف .

تأثير الايون المشترك :

هي ظاهرة تقليل تفكك الالكتروليت الضعيف الناتجة عن وجود الكتروليت قوي يحوي احد ايونات الالكتروليت الضعيف في نفس المحلول .

علل / إن إضافة كلوريد الامونيوم إلى محلول الامونيا يقلل من قيمة pH المحلول .

ج / عند إضافة كلوريد الامونيوم الى محلول الامونيا فسيزداد $[NH_4^+]$ المشترك بينهما فيختل الاتزان الايوني للامونيا فيترجح التفاعل الخلفي فيقل $[OH^-]$ بوجود تأثير الايون المشترك فتقل القاعدية وبالتالي تزداد الحامضية أي تقل pH



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

علل / فسر لماذا تقل درجة تفكك حامض HCN عند إضافة KCN بينما تزداد عند إضافة الماء اليه .

الجواب / إن إضافة KCN سيزيد من تركيز CN^- المشترك بينهما فيختل الاتزان الايوني للحامض HCN فيترجح التفاعل الخلفي بوجود تاثير الايون المشترك فيزداد تركيز HCN غير المتفكك فتقل درجة التفكك . أما عند إضافة الماء فان التخفيف يؤدي الى ازاحة موقع الاتزان الاصلي الى موقع جديد لازالة تاثير عملية التخفيف حسب قاعدة ليه – شاتيليه وذلك بان يزداد تفكك جزيئات الحامض غير المتفككة

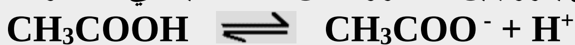
سؤال/ بين تأثير إضافة NH_4Cl إلى محلول من الامونيا ؟

الجواب / يؤدي إلى :

1- انخفاض في تركيز ايونات الهيدروكسيد أي التقليل من قاعدية المحلول .
2- زيادة في تركيز القاعدة غير المتأين .
3- انخفاض في قيمة pH المحلول
4 - التقليل من درجة تفكك الامونيا .

علل/ تقلل اضافة ملح خلات الصوديوم الى محلول حامض الخليك من حامضيته .

الجواب / إن إضافة ملح خلات الصوديوم CH_3COONa سيزيد من تركيز ايون الخلات CH_3COO^- المشترك بينهما فيختل الاتزان الايوني للحامض فيترجح التفاعل الخلفي بوجود تاثير الايون المشترك فيزداد تركيز الحامض غير المتفكك ويقل تركيز ايون الهيدروجين المسؤول عن الحامضية في المحلول .



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

كيفية حل مسائل تاثير الايون المشترك

1 – نبدأ بحسابات تفكك الالكتروليت الضعيف لايجاد المتأين منه او درجة تفككه

2- نجد المتأين من الالكتروليت الضعيف او درجة تاينه بوجود المادة الاخرى والتي تشترك معه بأيون مشترك حيث نكتب تفكك المادتين ونكتب التراكيز تحت كل صنف ثم نهمل تركيز الايون المشترك القادم من الالكتروليت الضعيف(او نطبق علاقة علاقة المحلول المنظم والتي سياتي ذكرها في موضوع المحلول المنظم)

3 – نقارن بين قميتي تركيزي المتأين من الالكتروليت الضعيف او درجة تأينه قبل وبعد اضافة المادة الثانية

مثال 3 – 13

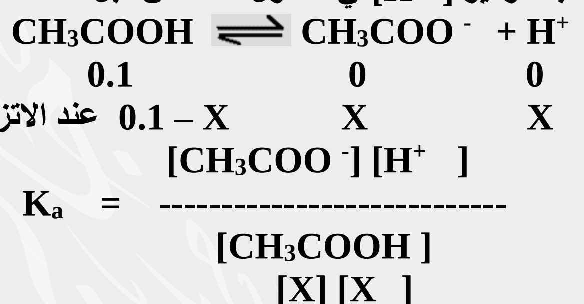
ما التأثير الذي تحدثه اضافة 8.2 g من CH_3COONa (M = 82 g/mol) الى لتر واحد من حامض الخليك CH_3COOH بتركيز 0.1 M على تركيز ايون الهيدروجين عند 25 C علما ان $K_{a\,CH3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$ ، $1.3 = \sqrt{1.8}$

الحل

نجد تركيز [H^+] في محلول الحامض قبل الاضافة

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 – X	X	X



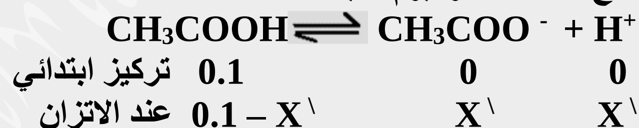
$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[X][X]}{[0.1]}$$

$$X^2 = 1.8 \times 10^{-6}$$

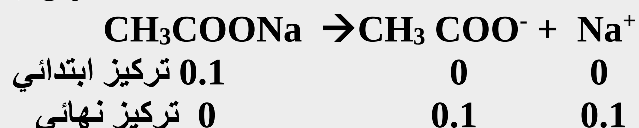
$$X = [H^+] = 1.3 \times 10^{-3}\ M$$

نجد تركيز ايون الهيدروجين في المحلول بعد اضافة ملح خلات الصوديوم اليه



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

تركيز ابتدائي	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 – X\	X\	X\



$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

تركيز ابتدائي	0.1	0	0
تركيز نهائي	0	0.1	0.1

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

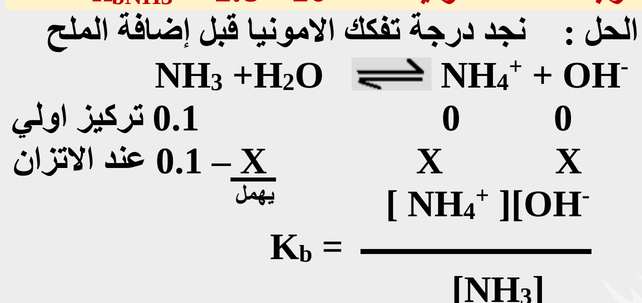
$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[0.1][H^+]}{[0.1]}$$

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

من مقارنة تركيزي [H^+] يلاحظ ان تركيز [H^+] انخفض من 1.3×10^{-3} M الى 1.8×10^{-5} M بسبب نقصان تفكك الحامض نتيجة اضافة الملح لوجود ايون مشترك بينهما متمثل بايون الخلات .

تمرين 3 – 12 / ما هو التأثير الناتج من اضافة 26.75 g (0.5mole) من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز 0.1M على درجة تفكك الامونيا ؟ $k_{bNH3} = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل : نجد درجة تفكك الامونيا قبل إضافة الملح



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

تركيز اولي	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 – X (يهمل)	X	X

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{X \times X}{0.1} \Rightarrow X = 1.3 \times 10^{-3}$$

درجة التاين = تركيز المتأين عند الاتزان / التركيز الاولي

$$\text{درجة التأين} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} = 1.3 \times 10^{-2}$$

نجد درجة تفكك الامونيا بعد إضافة الملح

$pK_b = -\log K_b \qquad pK_b = 4.74$

$$p\,OH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$p\,OH = 4.74 + \log \frac{0.5}{0.1} = 5.44$$

$[OH^-] = 10^{-POH} \Rightarrow [OH^+] = 3.6 \times 10^{-6}$ M

درجة التاين = تركيز المتأين عند الاتزان / التركيز الاولي

$$\text{درجة التأين} = \frac{3.6 \times 10^{-6}}{0.1} = 36 \times 10^{-6}$$

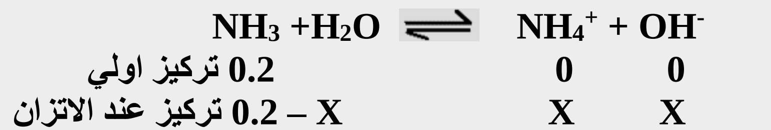
$$\text{عدد مرات الانخفاض} = \frac{1.3 \times 10^{-2}}{36 \times 10^{-6}} = 361$$

اضافة الملح خفض درجة تاين القاعدة بمقدار 361

سؤال خارجي / ما تأثير إضافة 0.2 mol من كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من 0.2 M من محلول الامونيا على تركيز ايون الهيدروكسيد عند درجة $25\ C^o$ $k_{bNH_3} = 2 \times 10^{-5}$ ؟

الحل :

نجد $[OH^-]$ قبل إضافة الملح



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

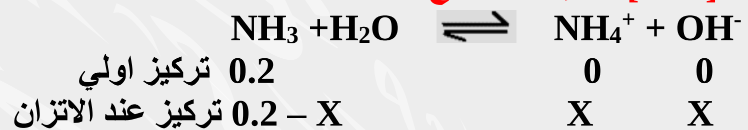
تركيز اولي	0.2	0	0
تركيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$2 \times 10^{-5} = \frac{X \times X}{0.2}$$

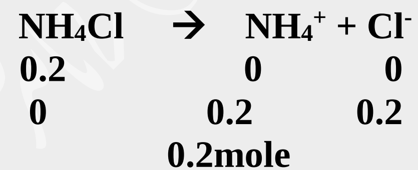
$$[OH] = [X] = 2 \times 10^{-3}\ M$$

نجد $[OH^-]$ بعد إضافة الملح



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

تركيز اولي	0.2	0	0
تركيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

0.2	0	0
0	0.2	0.2

$$[NH_4Cl] = \frac{0.2mole}{1\ L} = 0.2\ M$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Longrightarrow 2 \times 10^{-5} = \frac{[0.2 + X]X^-}{0.2}$$

نهمل تركيز ايون الامونيوم الناتج من تاين الامونيا كونه كمية قليلة جدا مقارنة مع تركيز الامونيوم الناتج من تفكك الملح

$X = 2 \times 10^{-5}\ M$ ويمثل $[OH^-]$

نلاحظ ان تركيز ايون الهيدروكسيد انخفض من 2×10^{-3} الى 2×10^{-5} أي انخفض 100 مرة بسبب نقص تفكك الامونيا نتيجة لاضافة ملح كلوريد الامونيوم لوجود ايون الامونيوم المشترك بين المركبين

ملاحظة : يمكن الحل باستخدام علاقة المحلول المنظم (بفر) كما سياتي ذكرها لاحقا

3-8: المحاليل المنظمـــــــــة (محـــــــاليل بفـــــــــر)

يتطلب الكثير من العمليات الصناعية والحيوية أن لا تتغير قيمة pH لوسط التفاعل كثيراً. بل تبقى قريبة من قيمة معينة. ومثال ذلك أن الدم في جسم الإنسان لا يمكن أن يقوم بوظيفة نقل الأكسجين إلى الخلايا إلاّ أن تكون قيمة pH = 7.4 وكذلك أن الأنزيمات تحتاج لوسط تكون فيه قيمة pH ثابتة تقريباً لتعمل بنشاط . وغير ذلك من العمليات الكيميائية .

و تبدي الكثير من المحاليل سلوك الايون المشترك ولكن هناك حالتين هما الاكثر شيوعا :

1 – محلول مكون من حامض ضعيف واحد املاحه الذائبة مثلا (حامض الخليك زائدا خلات الصوديوم)

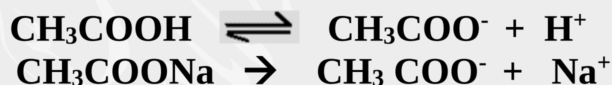
2 – محلول مكون من قاعدة ضعيفة واحد املاحها مثلا (الامونيا زائدا كلوريد الامونيوم)

ومما يميز هذا المزيج هو قدرته او قابليته على مقاومة التغير في تركيز ايون الهيدروجين عند اضافة كميات قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية . وهذه الخاصية تدعى السلوك البفري او فعل بفر . ويمكن تعريف السلوك البفري (فعل بفر) بانه قابلية المحلول على مقاومة التغير في تركيز ايون الهيدروجين عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية . والمحلول الذي يمتلك السلوك البفري يسمى محلول بفر

المحلول المنظم (محلول بفر) : محلول مائي مكون من مزيج لحامض ضعيف مع احد املاحه (القاعدة القرينة للحامض الضعيف) او قاعدة ضعيفة مع احد املاحها (الحامض القرين للقاعدة الضعيفة) ويكون لهذا المزيج القابلية على مقاومة التغير في الاس الهيدروجيني عند اضافة كمية قليلة من الحامض القوي او القاعدة القوية اليه)

اولا ـ محلول يتكون من حامض ضعيف واحد املاحه الذائبة(القاعدة القرينة للحامض الضعيف)

ان اضافة احد الاملاح المشتقة من حامض ضعيف الى محلول نفس هذا الحامض الضعيف سينتج مزيج منهما وستنشأ حالة اتزان جديدة للحامض الضعيف تختلف عن حالة اتزان الحامض في محلوله لو كان لوحده ويمكن وصف حالة الاتزان الجديدة بوجود الملح المشتق من الحامض على ضوء المحلول المنظم الذي تم تحضيره من مزج حامض الخليك مع خلات الصوديوم .



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{or} \quad [H^+] = \frac{K_a\,[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COONa]$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$$

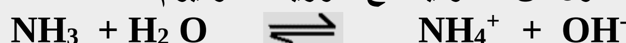
بصورة عامة

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{أو} \quad [H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

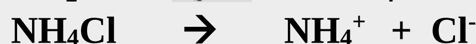
يفيد الايون المشترك في التحكم في تخفيف حامضية أو قاعدية محلول أو الوصول إلى حالة الاعتدال للمحاليل

ثانيا ـ محلول يتكون من قاعدة ضعيفة واحد املاحها الذائبة(الحامض القرين للقاعدة الضعيفة)

ان اضافة احد الاملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة الى محلول نفس هذه القاعدة الضعيفة سينتج مزيج منهما وستنشأ حالة اتزان جديدة للقاعدة الضعيفة تختلف عن حالة اتزان القاعدة في محلولها لو كانت لوحدها ، ويمكن وصف حالة الاتزان الجديدة بوجود الملح المشتق من القاعدة على ضوء المحلول المنظم الذي تم تحضيره من مزج محلول من الامونيا مع كلوريد الامونيوم .



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{or} \quad [OH^-] = \frac{K_b [NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl]$$

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]}$$

$$p\,OH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]} \quad \text{أو} \quad [OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

ملاحظات :

1 – عند حل اي مسالة علينا اولا تشخيص المحلول وعدد ونوع المواد التي يتضمنها المحلول .

2 - عندما يتضمن المحلول حامض ضعيف وملحه المشتق منه نستخدم العلاقة

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{أو} \quad [H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

[acid] يمثل تركيز الحامض الضعيف الابتدائي و [salt] يمثل تركيز الملح الابتدائي

[H^+] يمثل تركيز ايون الهيدروجين في محلول بفر (تركيز ايونات الحامض بوجود الملح)

pH يمثل الدالة الحامضية لمحلول بفر

3 – اذا اعطى او طلب مقدار التغير في الدالة الحامضية لمحلول الحامض الضعيف بعد اضافة الملح نستخدم

العلاقة : $\Delta pH = (pH)_2 - (pH)_1$

ΔpH تمثل التغير في الدالة الحامضية لمحلول الحامض بعد اضافة الملح وتكون قيمتها موجبة دائما

$(pH)_2$ تمثل الدالة الحامضية للمحلول المنظم (بفر) و $(pH)_1$ الدالة الحامضية للحامض الضعيف

4 – عندما يكون [salt] = [acid] فان $pH = Pk_a$ او $[H^+] = K_a$

5 – عندما يتضمن المحلول قاعدة ضعيفة وملحها نستخدم العلاقة

$$p\,OH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]} \quad \text{أو} \quad [OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

[OH^-] يمثل تركيز ايون الهيدروكسيد في محلول بفر و p OH تمثل الدالة الهيدروكسيدية لمحلول بفر

6 – اذا أعطى او طلب مقدار التغير في الدالة القاعدية لمحلول القاعدة الضعيفة بعد اضافة الملح نستخدم

العلاقة : $\Delta pOH = (pOH)_2 - (pOH)_1$

ΔpOH تمثل التغير في الدالة القاعدية لمحلول االقاعدة الضعيفة بعد اضافة الملح وتكون قيمتها سالبة دائما

$(pOH)_2$ تمثل الدالة القاعدية للمحلول المنظم (بفر) و $(pOH)_1$ الدالة القاعدية للقاعدة الضعيفة

7 – لنفس المحلول فان $\Delta pH = \Delta pOH$ ولكن بعكس الاشارة

تمرين 3 – 13/ احسب pH لمحلول يحتوي على الامونيا بتركيز 0.15 M وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.3 M وقارن النتيجة مع قيمة pH محلول الامونيا بتركيز 0.15 M $pK_b = 4.74$

$1.64 = \sqrt{2.7}$ $\log 1.64 = 0.22$

الحل

$$p\,OH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$p\,OH = 4.74 + \log \frac{0.3}{0.15}$$

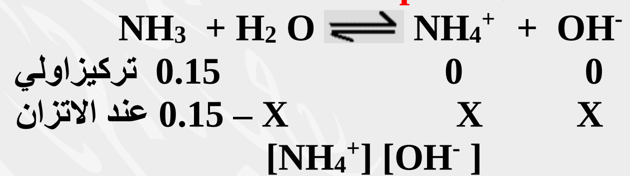
$$p\,OH = 4.74 + \log 2$$

$$p\,OH = 4.74 + 0.3 = 5.04$$

$$p\,OH + pH = 14$$

$$pH = 14 - 5.04 = 8.96$$

حسابات لايجاد pH محلول الامونيا



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

تركيزاولي	0.15	0	0
عند الاتزان	0.15 – X	X	X

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$pK_b = -\log K_b \Rightarrow K_b = 10^{-pKb}$$

$$K_b = 10^{-4.74} \Rightarrow K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[X][X]}{[0.15]}$$

وتمثل تركيز $[OH^-]$ $X = 1.64 \times 10^{-3}$

$$p\,OH = -\log[OH^-]$$

$$p\,OH = -\log[1.64 \times 10^{-3}]$$

$$p\,OH = 2.78$$

$$p\,OH + pH = 14$$

$$pH = 14 - 2.78 = 11.22$$

نلاحظ ان الدالة الحامضية للقاعدة قد انخفضت بوجود كلوريد الامونيوم بسبب التأثير الحامضي للملح

مثال 3 – 14
احسب تركيز ايون H^+ و pH لمحلول مكون من مزيج من 0.1 M حامض الخليك و 0.2 M من خلات الصوديوم $K_{a\ CH3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$
Log 9 =0.96

الحل

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[Salt]}$$

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.2} = 9 \times 10^{-6}\ M$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 9 \times 10^{-6}$$

$$pH = -(\log 9 + \log 10^{-6})$$

$$pH = -(0.96 - 6) = 5.04$$

تمرين 3 – 14
ما تركيز حامض الخليك في محلول يحوي اضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 M اذا علمت ان pH كانت تساوي 4.31 علما ان $\log 0.37 = -0.43$ $k_a = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل

$$PK_a = -\log K_a$$

$$PK_a = -\log 1.8 \times 10^{-5}$$

$$PK_a = 4.74$$

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$4.31 = 4.74 + \log \frac{[0.3]}{[acid]}$$

$$-0.43 = \log \frac{[0.3]}{[acid]}$$

$$\log 0.37 = \log \frac{[0.3]}{[acid]}$$

$$\frac{[0.3]}{[acid]} = 0.37$$

$$[acid] = 0.81\ M$$

مثال 3 – 15

ماذا يجب ان يكون تركيز كلوريد الامونيوم في محلول يحتوي على الامونيا ($P K_b = 4.74$) بتركيز 0.1 M لتكون قيمة pH المحلول تساوي 9

log 1.82 = 0.26

الحل

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - 9 = 5$$

$$p OH = Pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$5 = 4.74 + \log \frac{[salt]}{0.1}$$

$$0.26 = \log \frac{[salt]}{0.1}$$

$$\log 1.82 = \log \frac{[salt]}{0.1}$$

$$1.82 = \frac{[salt]}{0.1}$$

$$[salt] = 0.182 \text{ mol/ L}$$

سؤال خارجي / محلول من الانلين بتركيز 1M ودالته الحامضية = 9.3 احسب عدد مولات كلوريد الانلينيوم اللازم إضافتها إلى نصف لتر من المحلول لخفض دالته الحامضية إلى 4.6 log 4 = 0.6

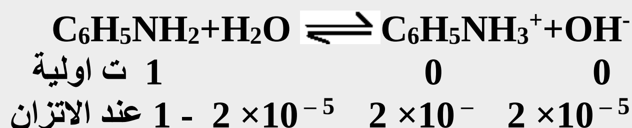
الحل

$$p OH + pH = 14$$

$$p OH = 14 - 9.3 = 4.7$$

$$[OH^-] = 10^{-POH} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4.7}$$

$$[OH^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$



$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

ت اولية	1	0	0
عند الاتزان	$1 - 2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-}$	2×10^{-5}

$$K_b = \frac{[C_6H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_6H_5NH_2]}$$

$$K_b = \frac{[2 \times 10^{-5}][2 \times 10^{-5}]}{1} = 4 \times 10^{-10}$$

$$pK_b = -\log K_b \Rightarrow pK_b = 9.4$$

$$pH + pOH = 14$$

$$p OH = 14 - 4.6 = 9.4$$

$$p OH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$9.4 = 9.4 + \log \frac{[salt]}{1}$$

$$\log [salt] = 0$$

$$\log [salt] = \log 1$$

$$[C_6H_5NH_3Cl] = 1 \text{ M}$$

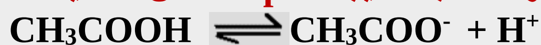
$$n_{C6H5NH2Cl} = M \times V$$

$$n_{C6H5NH3Cl} = 1 \text{ mol / L} \times 0.5 \text{ L} = 0.5 \text{ mol}$$

سؤال خارجي / احسب عدد مولات خلات البوتاسيوم اللازم إضافتها إلى ربع لتر من محلول لحامض الخليك بتركيز 0.05 M لتتغير دالته الحامضية بمقدار 0.7 وحدة $K_{a\,CH_3COOH} = 2 \times 10^{-5}$

الحل

اولا حسابات لايجاد pH الحامض الضعيف



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

تركيز اولي	0.05	0	0
عند الاتزان	0.05 – X	X	X

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$2 \times 10^{-5} = \frac{[X][X]}{[0.05]}$$

$X = 10^{-3}$ M ويمثل $[H^+]$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 10^{-3}$$

$$pH = 3$$

ثانيا : حسابات لايجاد عدد مولات خلات البوتاسيوم

$$\Delta pH = (pH)_2 - (pH)_1$$

$$0.7 = pH_2 - 3$$

$$pH_2 = 3.7$$

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$3.7 = -\log 2 \times 10^{-5} + \log \frac{[salt]}{0.05}$$

$$3.7 = 4.7 + \log \frac{[salt]}{0.05}$$

$$-1 = \log \frac{[salt]}{0.05}$$

$$\frac{[salt]}{0.05} = \log^{-1} -1$$

$$\frac{[salt]}{0.05} = 0.1$$

$$[NH_4Cl] = 0.005 \text{ M}$$

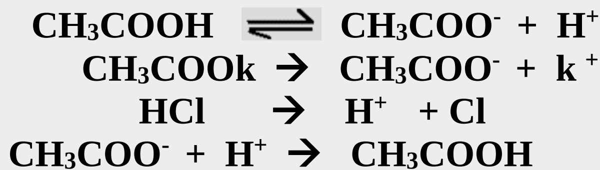
$$n_{NH4Cl} = M \times V$$

$$n_{NH4Cl} = 0.005 \text{ mol/ L} \times 0.25 \text{ L} = 0.00125 \text{ mol}$$

تأثير اضافة الحوامض القوية والقواعد القوية الى المحاليل المنظمة (محاليل بفر)

أولا :تاثير اضافة حامض قوي الى محلول منظم يتكون من حامض ضعيف وملحه

عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي الى مزيج من حامض ضعيف وملحة فان الاضافة لا تؤدي الى زيادة ملحوظة في تركيز ايون الهيدروجين . (لا تنخفض قيمة الدالة الحامضية لمحلول يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة حامض قوي) .
وذلك لان ايون الهيدروجين الناتج من تاين الحامض القوي لا يبقى طليقا في المحلول بل يتفاعل مع الايون السالب الناتج من تاين الملح فتتكون جزيئات من الحامض الضعيف غير المتفكك ولذلك لا تتأثر قيمة الدالة الحامضية للمحلول بشكل كبير.



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COOk \rightarrow CH_3COO^- + k^+$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl$$

$$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

علل / يلاحظ انخفاض طفيف لـ pH محلول يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة حامض قوي .
الجواب / لان اضافة الحامض القوي تؤدي الى زيادة تركيزالحامض الضعيف وهذه الزيادة في التركيز تؤدي الى نقصان قليل في قيمة pH المحلول .

علاقة محلول بفرالذي يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة الحامض القوي

$$pH = pk_a + \log \frac{[\,salt] - [\,H^+]}{[\,acid] + [H^+]}$$

$[H^+]$ يمثل تركيز ايون الهيدروجين القادم من تأين الحامض القوي والذي يكافئ الزيادة او النقص في تركيزي الملح و تركيز الالكتروليت الضعيف.

ملاحظة:
1 - عندما يعطي حجم الحامض القوي وتركيزه قبل اضافته لمحلول بفر نجد تركيزه بعد الاضافة حسب العلاقة التالية $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

او حسب العلاقة

$$[\text{الحامض القوي}] \text{ بعد اضافته} = \frac{M \times V}{V \text{ الكلي}}$$

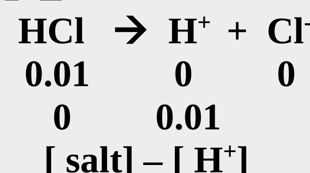
2 – عندما يطلب حجم او تركيز الحامض القوي قبل الاضافة نجد تركيز الحامض القوي باستخدام علاقة المحلول المنظم ثم بعدها نطبق قانون التخفيف .

مثال 3 - 16

احسب قيمة pH بعد اضافة 1mL من حامض الهيدروكلوريك تركيزه 10 M الى لتر من حلول بفر مكون من حامض الخليك بتركيز 0.1 M وخلات الصوديوم بتركيز 0.1 M علما ان $pK_{a\ CH_3COOH} = 4.74$

الحل

$$[HCl] = \frac{M \ . \ V}{V_T} = \frac{10 \times 0.001}{1 \ L} = 0.01 mol/L$$



$$pH = pk_a + \log \frac{[salt] - [H^+]}{[acid] + [H^+]}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.1 - 0.01}{0.1 + 0.01}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.09}{0.11}$$

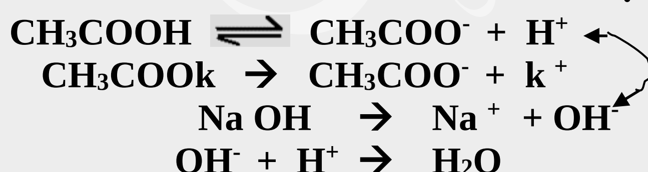
$$pH = 4.74 + \log 9 - \log 11$$

$$pH = 4.74 + 0.95 - 1.04 = 4.65$$

ثانيا : تاثير اضافة قاعدة قوية الى محلول منظم يتكون من حامض ضعيف وملحه

عند اضافة كمية قليلة من قاعدة قوية الى مزيج من حامض ضعيف وملحة فان الاضافة لا تؤدي الى زيادة في تركيز ايون الهيدروكسيد . او بعبارة اخرى لا تنخفض قيمة الدالة الحامضية لمحلول يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة قاعدة قوية

وذلك لان ايون الهيدروكسيد الناتج من تفكك القاعدة القوية لا يبقى طليقا في المحلول بل يتفاعل مع االحامض الضعيف فيتحد مع ايون الهدروجين الناتج من تفكك الحامض الضعيف لتكوين الماء ولذلك لا تتاثر قيمة الدالة الحامضية للمحلول بشكل ملحوظ .



علل/ يلاحظ ارتفاع طفيف في قيمة pH لمحلول يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة قاعدة قوية .

الجواب / لان اضافة القاعدة القوية تؤدي الى زيادة تركيزالملح المشتق منه وهو ملح ذو تاثير قاعدي وان زيادة تركيزه تزيد من قاعدية المحلول مما تؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول .

علاقة محلول بفرالذى يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة القاعدة القوية :

$$pH = pk_a + \log \frac{[\,salt\,] + [OH^-]}{[\,acid\,] - [OH^-]}$$

$[OH^-]$ يمثل تركيز ايون الهيدروووكسيد القادم من تاين القاعدة القوية والذي يكافئ الزيادة او النقص في تركيز الملح و تركيز الالكترولیت الضعيف

ملاحظة:

1 - عندما يعطي حجم القاعدة القوية وتركيزها قبل اضافته لمحلول بفر نجد تركيزه بعد الاضافة حسب العلاقة التالية $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

او حسب العلاقة التالية

$$[\text{القاعدة القوية}]_{\text{بعد اضافته}} = \frac{M \times V}{V_{\text{الكلي}}}$$

2 – عندما يطلب حجم او تركيز القاعدة القوية قبل الاضافة نجد تركيز القاعدة القوية باستخدام علاقة المحلول المنظم ثم بعدها نطبق قانون التخفيف .

تمرين 3-15 /احسب قيمة الاس الهيدروجيني pH

أ / للتر من محلول بفر من الامونيا بتركيز 01M وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1M

ب / لنفس محلول بفر لكن بعد اضافة 1mL من محلول حامض الكبريتيك بتركيز 10M ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH وناقش النتيجة علما ان $pK_a = 4.74$

الحل :

أ - فرع أ

$$pOH = pk_b + \log \frac{[\,salt\,]}{[\,Bace\,]}$$

$$pOH = 4.74 + \log \frac{0.1}{0.1} = 4.74$$

$$PH + POH = 14$$

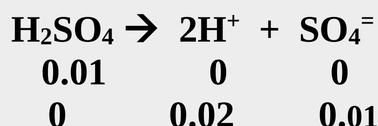
$$pH = 14 - 4.74 = 9.26$$

ب / فرع ب

نجد تركيز حامض الكبريتيك بعد الاضافة

$$[H_2SO_4]_2 = \frac{[H_2SO_4]_1 \times V_1}{V_2}$$

$$[H_2SO_4]_2 = \frac{10\ M \times 0.001L}{1\ L} = 0.01\ M$$



$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{=}$$

0.01	0	0
0	0.02	0.01

$[H^+] = 0.02\ mol/L$

$$pOH = pk_b + \log\frac{[salt] + [H^+]}{[Bace] - [H^+]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.1 + 0.02}{0.1 - 0.02}$$

$pOH = 4.74 + \log 3 - \log 2$

$pOH = 4.74 + 0.47 - 0.3$

$pOH = 4.9$

$pH + pOH = 14$

$pH = 14 - 4.9$

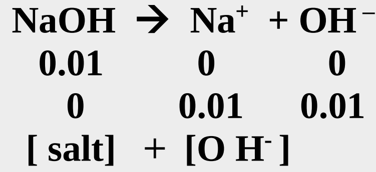
$pH = 9.1$

$\Delta pH = (PH)_2 - (PH)_1$

$\Delta pH = 9.1 - 9.26$

$\Delta pH = -0.16$

التغير ضئيل لان المحلول منظم والقيمة سالبة لان المادة المضافة هي حامض.

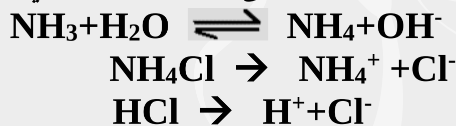
فرع ب	سؤال خارجي / احسب قيمة الاس الهيدروجيني
 $$[NaOH] = \frac{M \cdot V}{V_T} = \frac{5 \times 0.002}{1\ L}$$ $[NaOH] = 0.01 mol/L$ $$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$ 0.01 0 0 / 0 0.01 0.01 $$pH = pk_a + \log \frac{[salt] + [OH^-]}{[acid] - [OH^-]}$$ $$pH = 4.74 + \log \frac{0.1 + 0.01}{0.1 - 0.01}$$ $$pH = 4.74 + \log \frac{0.11}{0.09} = 4.83$$ $\Delta pH = {}_2pH - {}_1pH$ $\Delta pH = 4.83 - 4.74 = 0.09$ نلاحظ ان هناك زيادة طفيفة في الدالة الحامضية وسبب ذلك يعود الى ان المحلول منظم	أ – للتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك بتركيز 0.1M وخلات الصوديوم بتركيز 0.1 M ب – لنفس محلول البفر لكن بعد اضافة 2 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 5 M ثم احسب مقدار التغير الحاصل في pH وناقش النتيجة) اهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول) علما ان $4.74 = pk_a$ الحل فرع أ $$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$ $$pH = 4.74 + \log \frac{0.1}{0.1} = 4.74$$

ثالثا / تاثير اضافة حامض قوي الى محلول يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها

عند إضافة كمية قليلة من حامض قوي مثل HCl فإن ايون H^+ الناتج من تفكك الحامض القوي لا يبقى طليقا في المحلول بل سيتفاعل مع ايون OH^- لتكوين الماء وبذلك يحافظ المحلول على اسه الهيدروجيني .

مثال

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4 + OH^-$$



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

علل/ يلاحظ انخفاض طفيف لمحلول يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة حامض قوي .

الجواب / لان اضافة الحامض القوي تؤدي الى زيادة تركيزالملح المشتق منه وهو ملح ذوتاثير حامضي وزيادة تركيزه تزيد من حامضية المحلول مما تؤدي الى انخفاض طفيف في قيمة pH المحلول .

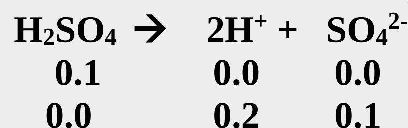
علاقة محلول بفر المتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة حامض قوي

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt] + [H^+]}{[base] - [H^+]}$$

سؤال خارجي / لتر من محلول منظم يحتوي على 0.5 mol من الامونيا و0.3 mol من كلوريد الامونيوم احسب قيمة pH المحلول بعد إضافة 0.1 mol من حامض الكبريتيك $pK_{b\ NH_3} = 4.74$

log 5 = 0.7 log3 =0.5

الحل



$H_2SO_4 \rightarrow$	$2H^+ +$	SO_4^{2-}
0.1	0.0	0.0
0.0	0.2	0.1

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt] + [H^+]}{[base] - [H^+]}$$

$$pOH = 4.74 + \log \frac{0.3 + 0.2}{0.5 - 0.2}$$

$pOH = 4.94$

$pH + pOH = 14$

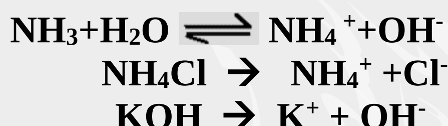
$pH = 14 - 4.94 = 9.06$

$pH = 9.06$

رابعا / تاثير اضافة قاعدة قوية الى محلول يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها

عند إضافة قاعدة قوية مثل KOH فان تركيز ايون OH^- الناتج من تفككها لا يبقى طليقا بل يتفاعل مع الايون الموجب الناتج من تفكك الملح لتكوين جزيئات من القاعدة الضعيفة وبذلك يحافظ المحلول على اسه الهيدروجيني

مثال



$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

علل / يلاحظ ارتفاع طفيف في قيمة pH لمحلول يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة قاعدة قوية .

الجواب / لان اضافة القاعدة القوية تؤدي الى زيادة تركيزالقاعدة الضعيفة غير المتفكك وان زيادة تركيزها تزيد من قاعدية المحلول مما تؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول .

علاقة محلول بفر الذي يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة القاعدة القوية

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt] - [OH^-]}{[base] + [OH^-]}$$

سؤال خارجي/ محلول حجمه نصف لتر يحتوي على 0.1 mol من الامونيا و 0.2 mol من ملح كلوريد الامونيوم ما عدد مولات $Ba(OH)_2$ الواجب إضافتها لكي تصبح pH المحلول تساوي 9.3 علماً أن $k_{b\ NH_3} = 2 \times 10^{-5}$

الحل

$pH + pOH = 14$

$pOH = 14 - 9.3 = 4.7$

$[salt] = n / V \Longrightarrow [salt] = 0.4\ M$

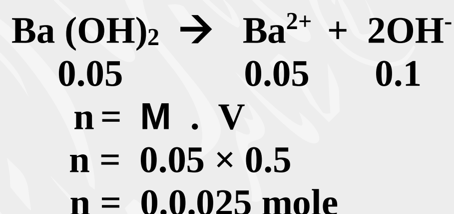
$[Base] = 0.1 / 0.5 = 0.2\ M$

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt] - [OH^-]}{[base] + [OH^-]}$$

$$4.7 = -\log 2 \times 10^{-5} + \log \frac{0.4 - [OH^-]}{0.2 + [OH^-]}$$

$$4.7 = 4.7 + \log \frac{0.4 - [OH^-]}{0.2 + [OH^-]}$$

$[OH] = 0.1\ M$



$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

0.05   0.05   0.1

$n = M \cdot V$

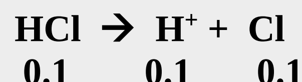
$n = 0.05 \times 0.5$

$n = 0.0.025$ mole

سؤال خارجي / محلول منظم يحتوي على 0.2 M من كل من HCN و KCN احسب pH المحلول بعد إضافة 0.1 mol مول من حامض HCl إلى لتر منه $K_{a\ HCN} = 5 \times 10^{-10}$,

$\log 5 = 0.7$, $\log 3 = 0.5$

الحل



$HCl \rightarrow H^+ + Cl$

0.1   0.1   0.1

$$pH = pk_{a\ HCN} + \log \frac{[KCN] - [H]}{[HCN] + [H]}$$

$$pH = -\log 5 \times 10^{-10} + \log \frac{0.2 - 0.1}{0.2 + 0.1}$$

$pH = 8.8$

سؤال خارجي / لتر من محلول منظم يحتوي على 0.5 mol من الامونيا و0.3 mol من كلوريد الامونيوم احسب التغير في قيمة pH المحلول بعد إضافة 0.1 mol من حامض الكبريتيك ثم ناقش النتيجة

log3 =0.5 log 5 = 0.7

الحل :

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[\,Base\,]} \Longrightarrow pOH = PK_b + \log 3 - \log 5$$

$$(pOH)_1 = PK_b - 0.2$$

$$(pOH)_2 = pk_b + \log \frac{[\,Salt]+[H\,]}{[\,Base] - [H]} \Longrightarrow (pOH)_2 = pk_b + 0.2$$

$$\Delta pOH = {}_2\,pOH - {}_1\,pOH$$

$$\Delta pOH = pk_b + 0.2 - (pk_b - 0.2) = 0.4$$

$$\Delta pH = - 0.4$$

نلاحظ ان اضافة حامض الكبريتيك سبب انخفاضا طفيفا في pH المحلول لان المحلول منظم (بفر)

سؤال خارجي / لتر من محلول بفر يحتوي على مولات مختلفة من كل من حامض الخليك وخلات البوتاسيوم فيه $[H^+]$ يساوي 0.00001 M وعندما أضيف إليه 0.05mol من حامض HCl تغير تركيز $[H^+]$ الى 0.00002 M جد تراكيز مكونات المحلول $pK_{a\,CH_3COOH} = 4.7$ log 2 = 0.3

الحل

حسابات قبل اضافة الحامض HCl

$$pH = -\log[H^+] \Longrightarrow pH = -\log 10^{-5} \Longrightarrow pH = 5$$

$$pH = pK_{a\,CH_3COOH} + \log \frac{[\,CH_3COOK\,]}{[\,CH_3COOH\,]}$$

نفرض تركيز الحامض = α والملح = β

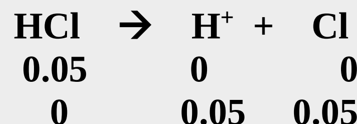
$$5 = 4.7 + \log \frac{\beta}{\alpha}$$

$$0.3 = \log \frac{\beta}{\alpha} \Longrightarrow \log 2 = \log \frac{\beta}{\alpha} \Longrightarrow \frac{\beta}{\alpha} = 2$$

1……… $\beta = 2\alpha$

حسابات بعد اضافة الحامض HCl

$$pH = -\log[H^+] \Longrightarrow pH = -\log 2\times10^{-5} \Longrightarrow pH = 4.7$$



HCl →	H^+ +	Cl
0.05	0	0
0	0.05	0.05

$$pH = pk_a + \log \frac{[\,salt] - [\,H^+]}{[acid] + [H^+]} \Longrightarrow 4.7 = 4.7 + \log \frac{2\alpha - 0.05}{\alpha + 0.05}$$

$$\alpha = 0.1 \ M \Longrightarrow [\,acid] = 0.1 \ M$$

9-3: تفاعلات التعادل وإيجاد قيمة pH للمحاليل الناتجة منها

مقدمة :

عند اضافة مادة او محلولها الى محلول معين فقد يحدث تفاعل بينهما وقد لا يحدث تفاعل

الحالات التي لايحدث تفاعل بينهما هي :

1- اضافة حامض قوي الى حامض قوي او اضافة قاعدة قوية الى قاعدة قوية
2- اضافة قاعدة ضعيفة الى قاعدة قوية
3- اضافة حامض قوي الى حامض ضعيف
4- اضافة ملح قاعدي الى حامض ضعيف مشتق منه الملح
5- اضافة ملح حامضي الى قاعدة ضعيفة مشتق منها الملح
6- اضافة ملح كثير الذوبان الى ملح شحيح الذوبان يشتركان بايون مشترك
7- اضافة قاعدة قوية الى قاعدة شحيحة الذوبان

الحالات التي يحدث تفاعل فيما بينها هي :

أولا : تفاعل الحوامض مع القواعد .
ثانيا : تفاعل الحوامض القوية مع الاملاح القاعدية .
ثالثا : تفاعل القواعد القوية مع الاملاح الحامضية

ملاحظة : في مسائل التفاعلات التامة سنعتمد عدد المولات المتفاعلة والناتجة في الحل اما التفاعلات الانعكاسية فيعتمد على تراكيزها المولارية

تفاعل التعادل :

هو تفاعل يحدث بين حامض وقاعدة (او بين محلول حامضي و محلول قاعدي) يكون ناتجه ملح من الايونات السالبة والايونات الموجبة وماء نتيجة اتحاد ايونات H^+ و ايونات OH^-

كيفية حساب الدالة الحامضية للمحاليل الناتجة من تفاعل التعادل

تعتبر تفاعلات التعادل من التفاعلات التامة غير الانعكاسية ولغرض حساب الدالة الحامضية للمحاليل الناتجة . نجد التراكيز المتبقية من هذا التفاعل .

(1) كيفية حساب الدالة الحامضية لمحاليل ناتجة من تفاعل حامض قوي مع قاعدة قوية

جد عدد المولات المتبقية لكل مادة متفاعلة فاذا كان عدد المولات متساوي فالمحلول الناتج هو ملح متعادل أي قيمة الدالة الحامضية للمحلول الناتج = 7 وخلاف ذلك يكون الفائض من المولات اما للقاعدة او للحامض

مثال / أضيف 0.2mol من HCl إلى لتر من 0.5M NaOH بين فيما إذا كان المحلول الناتج حامضياً أم قاعديا ؟ افترض ان الاضافة لا تغير من حجم المحلول .

الحل

$$n_{HCl} = 0.2\ mol$$

$$n_{NaOH} = 0.5 mol/L \times 1L = 0.5\ mol$$

نستنتج وعلى ضوء معادلة التفاعل ان مولات الحامض تستهلك اولا



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

	HCl	NaOH	NaCl	H_2O
مولات اولية	0.2	0.5	0	0
التغير في المولات	-0.2	-0.2	+0.2	+0.2
مولات متبقية	0	0.3	0.2	0.2

يلاحظ ان المتبقي هو ملح الطعام وهو ملح متعادل وهيدروكسيد الصوديوم وهي قاعدة قوية نستنتج ان المحلول قاعدي.

طريقة ثانية للحل :

$n_{HCl} = 0.2\ mol$

$n_{NaOH} = 0.5 mol/L \times 1L = 0.5\ mol$



$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

مولات اولية	0.2	0.5	0	0

عدد مولات NaOH المتبقية = كميتها الاصلية – كميتها المتفاعلة مع حامض HCl

عدد مولات NaOH المتبقية = 0.5 - 2.0 = 0.3 مول   اذن المحلول قاعدي

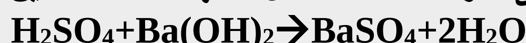
مثال / /احسب pH المحلول الناتج من إضافة 0.1mol من H_2SO_4 إلى لتر من 0.1 M من $Ba(OH)_2$

الحل

$n\ H_2SO_4 = 0.1\ mol$

$n\ Ba(OH)_2 = 0.1\ mol$

نستنتج وعلى ضوء معادلة التفاعل استهلاك كلا المادتين



$H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2H_2O$

المولات اولية	0.1	0.1	0	0
التغير	-0.1	-0.1	+0.1	0.1
المتبقي من المولات	0	0	0.1	0. 1

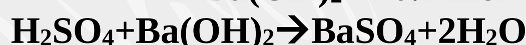
يلاحظ ان المتبقي هو كبريتات الباريوم وهو ملح متعادل

نستنتج ان المحلول الناتج متعادل وعليه فأن دالته الحامضية تساوي 7

طريقة ثانية في الحل

$n\ H_2SO_4 = 0.1\ mol$

$n\ Ba(OH)_2 = 0.1\ mol$



$H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2H_2O$

المولات اولية	0.1	0.1	0	0

كلا المادتين متفكائتين من حيث عدد المولات لذلك سيستهلكان معا والمحلول الناتج يكون متعادلا لذا فالدالة الحامضية له تساوي 7

فائدة : لتحديد المادة المحددة للناتج نقسّم مولات كل مادة متفاعلة على عدد مولاتها في المعادلة الموزونة فالنسبة الاقل تعتبر المادة المحددة للناتج او التي يعتمد عيها توقف التفاعل

(2) حساب الدالة الحامضية لمحاليل ناتجة من تفاعل حامض قوي مع قاعدة ضعيفة

مثال / أضيف 0.1mol من حامض HCl إلى لتر من 0.1 M من محلول الامونيا NH_4OHاحسب قيمة الدالة الحامضية للمحلول الناتج $p\,K_{b\ NH_3} = 4.7$

الحل

$n\ HCl = 0.1\ mol$

$nNH_4OH = 0.1\ mol$

يتوقف التفاعل على استهلاك مولات كلا المادتين



$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$

مولات اولية	0.1	0.1	0	0
التغير	-0.1	- 0.1	+0.1	+0.1
المولات المتبقية	0	0	0.1	0.01

يلاحظ ان المتبقي هو 0.1 mol ملح كلوريد الامونيوم اذن $[NH_4Cl] = 0.1\ M$

$$pH = 1/2\ (pk_w - pk_b - \log [c])$$

$$pH = 1/2\ (14 - 4.7 - \log 10^{-1})$$

$$pH = 4.15$$

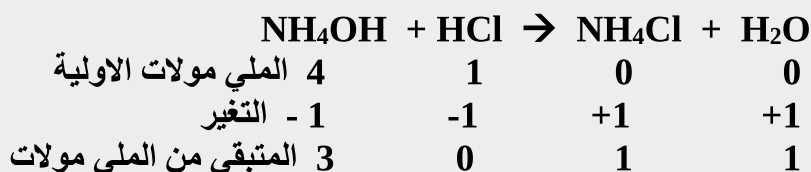
مثال / أضيف 10 mL من 0.1 M من HCl إلى 40 mL من 0.1 M محلول الامونيا احسب $[H^+]$ في المحلول الناتج $pK_b = 4.7$ $\log 3 = 0.47$

الحل :

$n_{HCl} = 0.1\ M \times 10 mL = 1\ mmol$

$n_{NH_3} = 0.1\ M \times 40 mL = 4\ mmol$

يتوقف التفاعل على استهلاك مولات HCl



	NH_4OH	+ HCl →	NH_4Cl	+ H_2O
الملي مولات الاولية	4	1	0	0
التغير	- 1	-1	+1	+1
المتبقي من الملي مولات	3	0	1	1

يلاحظ ان المتبقي هو كل من ملح كلوريد الامونيوم والامونيا

$$[salt] = \frac{n}{V_T} = \frac{1}{50}$$

$$[base] = \frac{n}{V_T} = \frac{3}{50}$$

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[Base]}$$

$$pOH = pk_b + \log \frac{1/50}{3/50}$$ اكمل الحل

(3) حساب الدالة الحامضية لمحاليل ناتجة من تفاعل حامض ضعيف مع قاعدة قوية

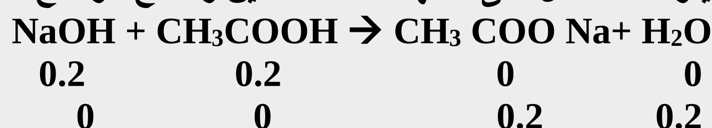
مثال / احسب pH المحلول الناتج من اضافة 0.2mol من NaOH إلى لتر من محلول CH_3COOH تركيز 0.2 M $K_a = 2 \times 10^{-5}$

الحل

$n\ NaOH = 0.2\ mol$

$nCH_3COOH = 0.2\ M \times 1L = 0.2\ mol$

يتوقف التفاعل على استهلاك كلا المادتين والناتج هو ملح قاعدي



$NaOH$ +	CH_3COOH →	CH_3COONa +	H_2O
0.2	0.2	0	0
0	0	0.2	0.2

$[CH_3COONa] = 0.2\ M$

$pH = 1/2\ (PK_W + PK_a + \log [C])$

$pH = 1/2\ (14 + 4.7 - 0.7)$

$pH = 9$

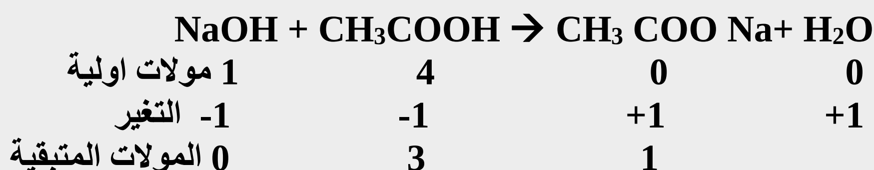
مثال / أضيف 10 mL من 0.1 M من NaOH إلى 40 mL من 0.1 M محلول حامض الخليك احسب $[H^+]$ في المحلول الناتج $P K_a = 4.7$

الحل

$n_{NaOH} = 0.1\ M \times 10mL = 1\ mmol$

$n_{CH3COOH} = 0.1\ M \times 40mL = 4\ mmol$

يتوقف التفاعل عند استهلاك جميع مولات NaOH



$NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO Na + H_2O$

0	0	4	1	مولات اولية
+1	+1	-1	-1	التغير
	1	3	0	المولات المتبقية

يلاحظ ان المتبقي في المحلول هو خلات الصوديوم وحامض الخليك .

$[salt] = 1mmol/ 50mL = 0.02\ M$

$[\ acid] = 3mmol/ 50mL = 0.06\ M$

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[\ acid]}$$ اكمل الحل

حالات أخرى لم يذكرها المنهج (اثراء للموضوع)

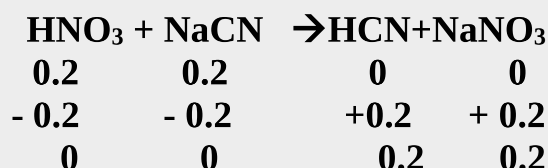
(1) حسابات لمحلول ناتج من تفاعل ملح قاعدي مع حامض قوي

مثال / أضيف 0.2 mol من حامض HNO_3 إلى لتر من محلول NaCN بتركيز 0.2 M فوجد أن P^H المحلول الناتج = 5 احسب ثابت تفكك حامض الهيدروسيانيك HCN . افرض ان الاضافة لا تغير من حجم المحلول .

الحل :

$n_{HNO3} = 0.2\ mol$

$n_{NaCN} = 0.2\ M \times 1L = 0.2\ mol$



$HNO_3 + NaCN \rightarrow HCN + NaNO_3$

0	0	0.2	0.2
+ 0.2	+0.2	- 0.2	- 0.2
0.2	0.2	0	0

يتوقف التفاعل عند استهلاك كلا المادتين والمتبقي على ضوء المعادلة هو 0.2 mol من حامض HCN جد تركيزه ثم اكمل الحل

(2) حسابات محلول ناتج من تفاعل ملح حامضي مع قاعدة قوية

مثال / محلول حجمه لتر يحتوي على 0.1mol من كلوريد الامونيوم pH له =5 احسب

1- قيمة pH المحلول الناتج بعد إضافة 0.1mol من KOH إلى المحلول .

2- ما عدد مولات NaOH الذي يلزم إضافتها إلى المحلول NH_4Cl للحصول على محلول منظم له pH = 9

الحل

1 - قيمة pH المحلول الناتج بعد إضافة 0.1mol من KOH إلى المحلول .

$$pH = 1/2\ (pKw - pK_b - \log [C])$$

$$5 = 1/2\ (14 - pK_b - \log 10^{-1})$$

$$10 = 14 - pK_b + 1$$

$$pK_b = 5$$



$$KOH + NH_4Cl \rightarrow NH_4OH + KCl$$

	KOH	NH_4Cl	NH_4OH	KCl
مولات اولية	0.1	0.1	0	0
التغير	-0.1	-0.1	+0.1	+0.1
مولات متبقية	0	0	0.1	0.1

المتبقي هو الامونيا



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

NH_3	NH_4^+	OH^-
0.1	0	0
0.1 – X	X	X

$$K_b = 10^{-PKb}$$

$$K_b = 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$10^{-5} = \frac{X^2}{0.1}$$

$$X = [OH] = 10^{-3}\ mol/L$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H] = 10^{-11}$$

$$pH = -\log [H^+] \Rightarrow pH = 11$$

2- ما عدد مولات NaOH الذي يلزم إضافتها إلى المحلول NH_4Cl للحصول على محلول منظم له pH = 9

الحل

لمّا انه طلب محلول منظم اذن يتوقف التفاعل عند استهلاك جميع هيدروكسيد الصوديوم



$$NaOH + NH_4Cl \rightarrow NH_4OH + NaCl$$

NaOH	NH_4Cl	NH_4OH	NaCl
X	0.1	0	0
-X	- X	+X	+X
0	0.1 – X	X	X

المتبقي هو ملح كلوريد الامونيوم والامونيا.....................اكمل الحل بتبيق قانون محلول بفر .....

(3) حساب الاس الهيدروجيني لمحلول ناتج من اضافة حامض قوى الى حامض قوى

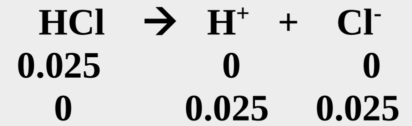
نجد مولات كل من ايون الهيدروجين القادم من كل حامض قوي ثم نجمع المولات وبعدها نجد تركيز H^+

مثال / أضيف 250 mL من 0.1M من HCl إلى 250 mL من 0.2M من H_2SO_4 احسب pH المحلول الناتج $\log 0.25 = -0.6$

الحل

$n_{HCl} = M \cdot V$

$n_{HCl} = 0.1 mol/L \times 0.25 L = 0.025 mol$



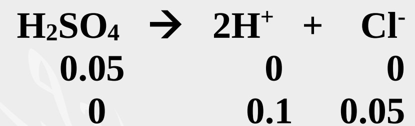
$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

0.025	0	0
0	0.025	0.025

$n_H = 0.025$ mol

$n_{H2SO4} = M \cdot V$

$n_{H2SO4} = 0.2 mol/L \times 0.25 L = 0.05 mol$



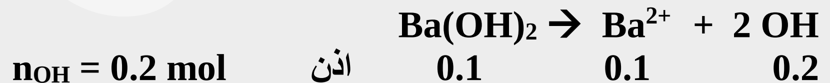
$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + Cl^-$

0.05	0	0
0	0.1	0.05

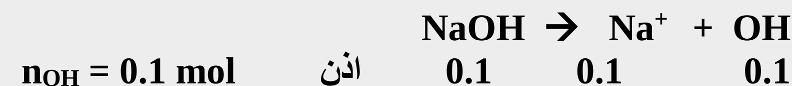
$n_H = 0.1$ mol

الكلية $n_H = 0.025 + 0.1 = 0.125$ mol

$[H^+] = \frac{0.125 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.25$ M ⟹ $pH = -\log[H^+]$ ⟹ $pH = 0.6$



(4) حساب الاس الهيدروجيني لمحلول ناتج من اضافة قاعدة قوية الى قاعدة قوية



مثال /اضيفا 0.1 mol من $Ba(OH)_2$ الى لتر من 0.1 M من NaOH احسب POH المحلول الناتج

log0.3=-0.5

الحل :

$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2\,OH$

0.1   0.1   0.2   اذن $n_{OH} = 0.2$ mol

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH$

0.1   0.1   0.1   اذن $n_{OH} = 0.1$ mol

$n_T = 0.2 + 0.1 = 0.3$ mol

$[OH] = n / V$

$[OH^-] = 0.3 / 1L = 0.3$ M

pOH=0.5

(5) كيفية حساب الدالة الحامضية لمحلول يتكون من قاعدة ضعيفة وقاعدة قوية

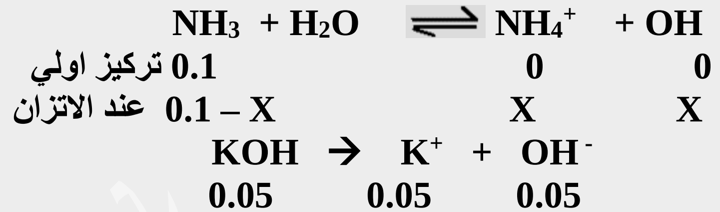
خطوات الحل :

1- اكتب معادلتي تفكك كل مادة وضع معلومات التراكيز أسفل كل مادة من مواد المعادلتين .

2- طبق قوانين القاعدة الضعيفة بعد أن تهمل قيمة $[OH^-]$ القادم من القاعدة الضعيفة معلومة كانت ام مجهولة .

مثال/ احسب درجة تأين الامونيا في محلول يحتوي 0.1M من الامونيا و 0.05 M من هيدروكسيد البوتاسيوم $K_{b\ NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل



$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH$

	NH_3	NH_4^+	OH
تركيز اولي	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 – X	X	X

$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

0.05 0.05 0.05

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[X][0.05]}{0.1}$$

$[X] = 3.6 \times 10^{-5}$ M

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{المتأين}}{\text{التركيز الاصلي}}$$

$$\text{درجة التأين} = \frac{3.6 \times 10^{-5}}{0.1} = 3.6 \times 10^{-4}$$

(6) كيفية حساب الدالة الحامضية لمحلول يتكون من حامض ضعيف وحامض قوي

خطوات الحل

1- اكتب معادلتي تفكك كل مادة وضع معلومات التراكيز أسفل كل مادة من مواد المعادلتين .

2- طبق قوانين الحامض الضعيف بعد أن تهمل قيمة $[H^+]$ القادم من الحامض الضعيف معلومة كانت ام مجهولة .

تدريب / ما قيمة pH حامض الهيدروكلوريك اللازم إضافته إلى لتر من محلول 0.1M لحامض ضعيف HX لكي تصبح درجة تأينه 0.001 $k_a = 10^{-5}$ افترض ان الاضافة لا تغير من حجم المحلول ج / 2

10-3 : الذوبانية وثابت حاصل الذوبان

تعتمد قابلية ذوبان اي مادة ايونية (مثل الاملاح) في الماء على الفرق في مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء وتميؤها . وهو الاساس في اختلاف المواد في قابلية ذوبانها .

وعندما تنتشر ايونات المذاب خلال كل جزيئات الماء في درجة حرارة معينة فإنها تصل إلى حالة الإشباع وفي هذه الحالة تتوقف عملية إذابة كمية إضافية من المذاب في الماء .
إن ظاهرة الإشباع تظهر واضحة في المواد الأيونية الصلبة الشحيحة الذوبان فعند إذابة مادة شحيحة الذوبان مثل AgCl فان كمية قليلة جدا منها تذوب في الماء وتتفكك إلى ايونات تنتشر لتكون محلولا وتستمر بالذوبان إلى أن يصل المحلول إلى حالة الإشباع حيث تنشأ حالة من الاتزان الديناميكي بين الايونات الذائبة والمادة غير الذائبة والمتبقية على هيئة راسب ،
ويعود سبب شحة ذوبان هذه المواد إلى أن قوة التجاذب بين ايونات المادة مع بعضها البعض يكون اكبر من قوة جذب جزيئات الماء لها .

علل / تختلف المواد في قابلية ذوبانها في الماء ..
ج / وذلك لان قابلية الذوبان لاي مادة تعتمد على الفرق بين مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء وتميؤها

سؤال/ ما المقصود بالذوبانية المولارية لملح شحيح الذوبان ؟
ج / هي التركيز المولاري للايونات الناتجة من تفكك الملح في المحلول عند حالة الاتزان ووحدتها mol/ L

سؤال/ ما المقصود بالذوبانية لملح شحيح الذوبان بدلالة g / L
ج / يقصد بها التركيز الغرامي وتمثل عدد غرامات المادة التي تلزم اشباع لتر واحد من المحلول

سؤال / اكتب العلاقة التي تربط الذوبانية المولارية بالذوبانية بدلالة g / L
الجواب /

$$\text{الذوبانية المولارية } S = \frac{\text{ذوبانية بـ } g / L}{M \;\; g / mol}$$

تخضع المواد شحيحة الذوبان الى حالة اتزان بين الجزء الصلب او غير المتفكك وبين الايونات الناتجة من تفككها وتدعى مثل هذه المحاليل بالمحاليل المشبعة . ويعبر عن ثابت اتزانها بـ (K_{SP}) ويدعى بثابت حاصل الذوبان .

ثابت حاصل الذوبان (K_{SP})
هو مقدار ثابت بثبوت درجة الحرارة ويساوي حاصل ضرب التراكيز المولارية للايونات الناتجة من تفكك مركب شحيح الذوبان عند حالة الاتزان كل منها مرفوع الى اس يمثل معامل الايون في المعادلة الموزونة .

العلاقة بين تركيز الايون والذوبانية المولارية للمادة الشحيحة الذوبان

[الايون] = الذوبانية المولارية للملح S × عدد مولات الآيون في المعادلة الموزونة

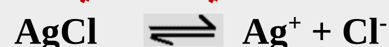
العلاقة بين ثابت حاصل الاذابة وتراكيز الايونات الناتجة من تفكك المادة الشحيحة عند الاتزان

$$K_{Sp} = [A]^x [B]^y$$

- يستعمل ثابت حاصل الذوبان في قياس مقدار ذوبانية الاملاح الشحيحة الذوبان في الماء
- تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع ثابت حاصل الذوبان

العلاقة بين ثابت حاصل الاذابة والذوبانية (التعبير عن ثابت حاصل الاذابة بدلالة الذوبانية المولارية) :

اولا / اذا كانت احادية – احادية التكافؤ او ثنائية – ثنائية التكافؤ

$AgCl$  $Ag^+ + Cl^-$

$BaSO_4$  $Ba^{2+} + SO_4^=$

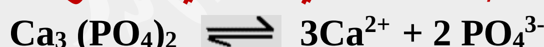
$K_{sp} = S \times S = S^2$

ثانيا / اذا كانت احادية – ثنائية التكافؤ

$Zn(OH)_2$  $Zn^{2+} + 2OH^-$

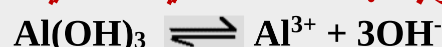
$K_{sp} = S \times (2S)^2 = 4S^3$

ثالثا / اذا كانت ثنائية – ثلاثية التكافؤ

$Ca_3(PO_4)_2$  $3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$

$K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2 = 108S^5$

رابعا : اذا كانت احادية – ثلاثية

$Al(OH)_3$  $Al^{3+} + 3OH^-$

$K_{sp} = S \times (3S)^3 = 27S^4$

مثال / عبّر عن علاقة ثابت حاصل الذوبان للمركبات التالية $Mg(OH)_2$, MgC_2O_4 , $Ca_3(PO_4)_2$ والتي يكون الملح لوحده في حالة اتزان مع محلوله المائي المشبع .

$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3}$ S 3S 2S $K_{SP} = [Ca]^3 [PO_4]^2$ $K_{SP} = [3S]^3 [2S]^2$ $K_{SP} = 108S^5$	صلب $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^2 + 2OH^-$ S S 2S $K_{SP} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$ $K_{SP} = [S][2S]^2$ $K_{SP} = 4S^3$
صلب $MgC_2O_4 \rightleftharpoons Mg^2 + C_2O_4^{2-}$ S S S $K_{SP} = [Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}]$ $K_{SP} = (S) \times (S)$ $K_{SP} = S^2$	صلب $Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^=$ S 2S S $K_{SP} = [Ag^+]^2 [S^=]$ $K_{SP} = [2S]^2 [S]$ $K_{SP} = 4S^3$

كيفية حل مسائل الذوبانية وثابت حاصل الاذابة

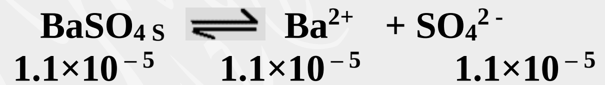
اولا - عندما يطلب أو يعطي(K_{SP} , الذوبانية , محلول مائي مشبع , هل يحصل ترسيب من عدمه) فالمادة شحيحة الذوبان .
ثانيا : نكتب معادلة تفكك المادة الشحيحة الذوبان .
ثالثا : نكتب قيم تراكيز الايونات تحت كل ايون معلومة كانت ام مجهولة .
رابعا : نكتب علاقة ثابت الاتزان للمادة الشحيحة الذوبان .

مثال 3 -18
احسب قيمة ثابت حاصل الاذابة K_{SP} لملح كبريتات الباريوم اذا علمت ان لتر واحد من محلوله المائي المشبع يحوي 0.0025 g من ملح $BaSO_4$ الذائب (M = 233g/mol)

الحل

$$S = \frac{\text{الذوبانية بوحدة } g / L}{M \quad g / mol}$$

$$S = \frac{0.0025 \quad g / L}{233 g/mol} = 1.1\times10^{-5} \ mol/L$$



$$BaSO_{4\,S} \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

1.1×10^{-5} 1.1×10^{-5} 1.1×10^{-5}

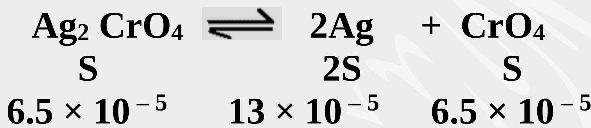
$K_{SP} = [Ba^{2+}][SO_4]$
$K_{SP} = (1.1\times10^{-5})\times(1.1\times10^{-5})$
$K_{SP} = 1.2\times10^{-10}$

تمرين 3 – 16
اذا علمت ان لترا واحدا من المحلول المشبع لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g / mol) يحوي 0.0215 g من الملح احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح .

الحل

$$S = \frac{\text{الذوبانية بوحدة } g / L}{M \quad g / mol}$$

$$S = \frac{0.0215 \quad g / L}{332 g/mol} = 6.5\times10^{-5} \ mol/L$$



$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4$$

S   2S   S

6.5×10^{-5} 13×10^{-5} 6.5×10^{-5}

$K_{SP} = [Ag]^2 [CrO_4]$
$K_{SP} = [13\times10^{-5}]^2\times[6.5\times10^{-5}]$
$K_{SP} = 1.09\times10^{-12}$

مثال 3 – 17
ما هي الذوبانية المولارية لملح كبريتات الرصاص $PbSO_4$ اذا علمت ان ثابت حاصل الذوبان $K_{SP} = 1.6\times10^{-8}$

الحل

نفرض ذوبانية الملح = S mol/L
$[Pb^{2+}]$ = ذوبانية الملح = S
$[SO_4^{2-}]$ = ذوبانية الملح = S



$$PbSO_{4\,S} \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

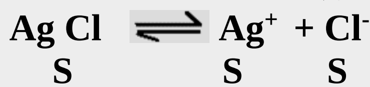
S   S

$K_{SP} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$
$1.6\times10^{-8} = S^2$
$S = 1.26\times10^{-4}$ mol/L

تمرين 3 – 17
احسب الذوبانية المولارية والذوبانية بدلالة g / L لملح كلوريد الفضة AgCl (143.5 g/mol) في محلوله المائي عندالاتزان $K_{SP\,AgCl} = 1.8\times10^{-10}$

الحل

حساب الذوبانية المولارية



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

S   S   S

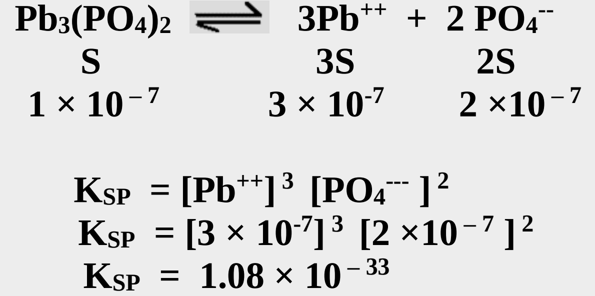
$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-]$
$1.8\times10^{-10} = S^2$
$S = 1.34\times10^{-5}$ M

حساب الذوبانية بدلالة g/ L
الكتلة المولية × S = الذوبانية g/ L
الذوبانية g/ L $= 1.34\times10^{-5}\times143.5$
الذوبانية بدلالة g/ L $= 192.3\times10^{-5}$ g / L

مسائل خارجية محلولة

سؤال / إذا علمت أن الذوبانية المولارية لفوسفات الرصاص $Pb_3(PO_4)_2$ في الماء المقطر تساوي 1×10^{-10} إحسب K_{SP} $Pb_3(PO_4)_2$

الحل



$$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Pb^{++} + 2\,PO_4^{--}$$

S	3S	2S
1×10^{-7}	3×10^{-7}	2×10^{-7}

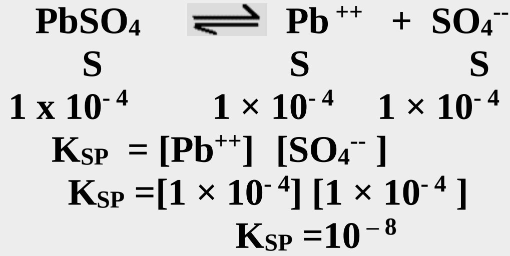
$K_{SP} = [Pb^{++}]^3\ [PO_4^{---}]^2$

$K_{SP} = [3 \times 10^{-7}]^3\ [2 \times 10^{-7}]^2$

$K_{SP} = 1.08 \times 10^{-33}$

سؤال / وجد ان الذوبانية المولارية لـ $PbSO_4$ في الماء النقي تساوي $1 \text{ x } 10^{-4}$ M احسب $K_{SP\ PbSO4}$

الحل



$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{++} + SO_4^{--}$$

S	S	S
$1 \text{ x } 10^{-4}$	1×10^{-4}	1×10^{-4}

$K_{SP} = [Pb^{++}]\ [SO_4^{--}]$

$K_{SP} = [1 \times 10^{-4}]\ [1 \times 10^{-4}]$

$K_{SP} = 10^{-8}$

سؤال / إذا علمت ان ذوبانية فلوريد الكلسيوم CaF_2 (M = 62 g / mol) في الماء النقي هي 0.0124 g / L احسب K_{SP} للملح CaF_2

الحل

$$S = \frac{\text{الذوبانية بوحدة } g / L}{M\ \ g / mol}$$

$$S = \frac{0.0124\ \ g / L}{62g/mol} = 2 \times 10^{-4}\ \ mol/L$$

$$\text{صلب } CaF_2 \rightleftharpoons Ca + 2\,F$$

S	S	2 S

$K_{SP} = [F]^2\ [Ca]$

$K_{SP} = [2S]^2\ [S]$

$K_{SP} = 4\ S^3$

$K_{SP} = 4\ \ (2 \times 10^{-4})^3 = 3.2 \times 10^{-11}$

سؤال/ اذاعلمت ان ذوبانية AgCl (M=143 g/mol) في الماء النقي تساوي 0.000143 g لكل 100 mL احسب K_{SP} للملح AgCl

الحل

$$S = \frac{m\ g}{M\ \ g / mol} \times \frac{1000}{VmL}$$

$$S = \frac{0.000143\ \ g}{143\ g / mol} \times \frac{1000}{100\ mL}$$

$S = 1 \text{ x } 10^{-5}$ M

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}

$K_{SP} = [Ag^{+}]\ [Cl^{-}]$

$K_{SP} = [10^{-5}] \times [10^{-5}] = 1 \times 10^{-10}$



سؤال/ محلول مائي مشبع من $Zn(OH)_2$ له P^H = 8.3 احسب K_{SP} $Zn(OH)_2$ log 5= 0.7

الحل

$PH = 8.3 \Longrightarrow [H^+] = 10^{-8.3}$

$[H^+] = 10^{0.7} \times 10^{-9}$

$[H^+] = 5 \times 10^{-9}$

$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$

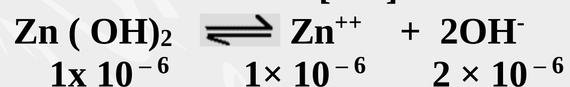
$[5 \times 10^{-9}][OH^-] = 10^{-14}$

$[OH^-] = 2 \times 10^{-6}$ M

$$\frac{[Zn]}{\text{عدد مولات الايون}} = \frac{[OH^-]}{\text{عدد مولات الايون}}$$

$$\frac{[Zn]}{1} = \frac{2 \times 10^{-6}}{2}$$

$[Zn] = 1 \times 10^{-6}$ M



$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$

1×10^{-6} 1×10^{-6} 2×10^{-6}

$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$

$K_{SP} = [1 \times 10^{-6}][2 \times 10^{-6}]^2 = 4 \times 10^{-18}$

سؤال / إذا علمت أن $[F^-]$ في محلول مائي مشبع من CaF_2 = 4×10^{-4} M احسب K_{SP} CaF_2

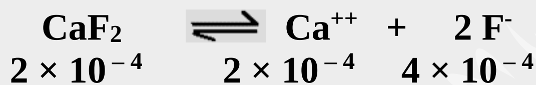
الحل

من اجل ان نجد تركيز $[Ca^{++}]$ يمكن استخدام العلاقة الاتية

$$\frac{[Ca^{++}]}{\text{عدد مولات الايون في المعادلة}} = \frac{[F^-]}{\text{عدد مولات الايون في المعادلة}}$$

$$\frac{[Ca^{++}]}{1} = \frac{4 \times 10^{-4}}{2}$$

$[Ca^{++}] = 2 \times 10^{-4}$



$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^-$

2×10^{-4} 2×10^{-4} 4×10^{-4}

$K_{SP} = [Ca^{++}][F^-]^2$

$K_{SP} = [2 \times 10^{-4}][4 \times 10^{-4}]^2$

$K_{SP} = 3.2 \times 10^{-11}$

س50 / محلول مائي مشبع من فوسفات الرصاص $Pb_3(PO_4)_2$ تركيز ايون Pb^{+2} فيه = 3×10^{-7} M احسب K_{SP}

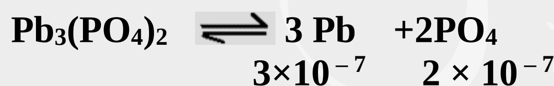
الحل

من اجل ان نجد تركيز $[PO_4^{3-}]$ يمكن استخدام العلاقة الاتية

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{\text{عدد مولات الايون في المعادلة}} = \frac{[Pb^{2+}]}{\text{عدد مولات الايون في المعادلة}}$$

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{2} = \frac{3 \times 10^{-7}}{3}$$

$[PO_4^{3-}] = 2 \times 10^{-7}$



$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Pb + 2PO_4$

3×10^{-7} 2×10^{-7}

$K_{SP} = [Pb]^3 [PO_4]^2$

$K_{SP} = [3 \times 10^{-7}]^3 [2 \times 10^{-7}]^2$

$K_{SP} = 1.08 \times 10^{-33}$

سؤال / إذا علمت أن $[F^-]$ في محلول مائي مشبع من MgF_2 = 0.002 M إحسب الذوبانية المولارية .

الحل



$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2F^-$

0.002 M

تركيز الايون = الذوبانية المولارية × عدد مولات الايون في المعادلة

0.002 M = الذوبانية المولارية × 2

الذوبانية المولارية = 0.001 M

فائدة

- اذا ذكر في السؤال وزن المادة المذابة في محلول مشبع من دون ذكر حجمه فهذه العبارة تعني الذوبانية بدلالة g / L
- اذا ذكر في السؤال وزن المادة المذابة التي تلزم اشباع لتر من المحلول فهذه العبارة تعني الذوبانية بدلالة g / L

س 52/ احسب وزن CaF_2 (M= 78 g / mol) المذاب في محلوله المائي المشبع $K_{SP} = 3.9 \times 10^{-11}$

$2.13 = \sqrt[3]{9.75}$

الحل



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^-$$

S   S   2S

$$K_{SP} = [Ca^{++}][F^-]^2$$
$$3.9 \times 10^{-11} = [S][2S]^2$$
$$39 \times 10^{-12} = [S][2S]^2$$
$$39 \times 10^{-12} = 4S^3$$
$$S^3 = 9.75 \times 10^{-12}$$
$$S = 2.14 \times 10^{-4}$$

$$S = \frac{\text{ذوبانية الملح بـ } g/L}{M \ g/mol}$$

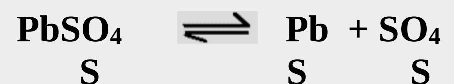
$$2.14 \times 10^{-4} = \frac{\text{ذوبانية الملح بـ } g/L}{78 \ g/mol}$$

ذوبانية الملح بدلالة g / L $= 1.67 \times 10^{-2}$ g / L

اذن وزن الملح المذاب = 1.67×10^{-2} g

سؤال / ما عدد غرامات كبريتات الرصاص $(M_{PbSO_4} = 303 \ g/mol)$ اللازمة لإشباع 9 لتر من الماء المقطر . $K_{SP} = 10^{-8}$

الحل



$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb + SO_4$$

S   S   S

$$K_{SP} = [Pb][SO_4] \Longrightarrow 10^{-8} = [S]^2 \Longrightarrow S = 10^{-4} \ M$$

$$S = \frac{\text{ذوبانية الملح بـ } g/L}{M \ g/mol}$$

ذوبانية الملح (عدد غرامات $PbSO_4$ اللازمة لإشباع لتر) = 0.0303 g / L

ثابت حاصل الذوبان والذوبانية

يعد ثابت حاصل الذوبان مقياسا لذوبانية المواد . لكونه يتناسب طرديا مع ذوبانية المادة

مثال/ بين حسابياً أي من المادتين أكثر قابلية على الذوبان في الماء $BaSO_4$ أم Ag_2CO_3 ؟

$K_{SP\ BaSO_4} = 1 \times 10^{-10}$, $K_{SP\ Ag_2CO_3} = 4 \times 10^{-12}$

نجد الذوبانية المولارية لـ $BaSO_4$ $BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{=}$ S S S $K_{SP\ BaSO_4} = [Ba^{++}][SO_4^{++}]$ $10^{-10} = [S][S]$ $S = 10^{-5}$ M	نجد الذوبانية المولارية لـ Ag_2CO_3 $Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + CO_3^{=}$ S 2S S $K_{SP\ Ag_2CO_3} = [Ag^{+}]^2[CO_3^{=}]$ $4 \times 10^{-12} = [2S]^2[S]$ $S = 1 \times 10^{-4}$ M نلاحظ ان ذوبانية Ag_2CO_3 اكبر من ذوبانية $BaSO_4$ في الماء

ثابت حاصل الذوبان وعمليات الترسيب

* يعد ثابت حاصل الذوبان مقياسا لعمليات الترسيب فمن خلال معرفة قيمته نتعرف على مراحل عملية الترسيب للمواد ومدى اكتمال عملية ترسيب مادة من عدمه وذلك من خلال مقارنة قيمة ثابت حاصل الذوبان مع قيمة الحاصل الايوني فإذا كان :

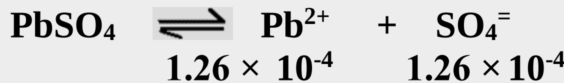
الحاصل ا الايوني $Q_{sp} = K_{SP}$	المحلول مشبع وفي حالة اتزان ولا يحصل ترسيب
الحاصل الايوني $Q_{sp} < K_{SP}$	المحلول غير مشبع وتحدث حالة ذوبان لجزيئات الراسب فلا يحصل ترسيب
الحاصل ا الايوني $Q_{sp} > K_{SP}$	يعني ان المحلول فوق مشبع وتحدث عملية ترسيب

الحاصل الأيوني Q_{sp} :
هو مقدار يساوي حاصل ضرب تراكيز الايونات في المحلول كل منها مرفوع إلى أس يمثل معامل الايون في معادلة توازن الذوبان . ويستدل به على ما يحدث في المحلول من حالة إشباع أو ترسيب أو حالة ذوبان , وذلك بمقارنة قيمته مع قيمة K_{SP}

فائدة
اذا طلب قيمة تركيز ايون يلزم تواجده في محلول لبدء عملية ترسيب فاننا نجد قيمة تركيزه عند حالة الاتزان وهذه القيمة ستمثل ادنى تركيز عند تجاوزها تبدء عملية الترسيب

تمرين 3-18 : احسب pH لمحلول حامض الكبريتيك قبل وبعد إضافة 1mL منه الى لتر من محلول مشبع لتتغير ذوبانية المحلول المشبع من 1.26×10^{-4} الى 3.2×10^{-6}

الحل :



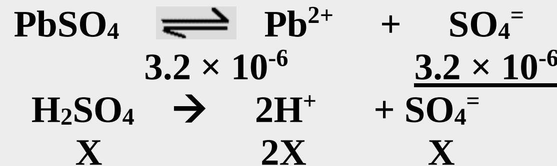
$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{=}$$

$$1.26 \times 10^{-4} \quad 1.26 \times 10^{-4}$$

$$K_{sp\ (pbso4)} = [Pb^{2+}]\ [SO_4^{=}]$$

$$K_{sp\ (pbso4)} = 1.6 \times 10^{-8}$$

بعد إضافة حامض الكبريتيك



$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{=}$$

$$3.2 \times 10^{-6} \quad \underline{3.2 \times 10^{-6}}$$

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{=}$$

$$X \quad 2X \quad X$$

$$K_{sp\ (pbso4)} = [Pb^{2+}]\ [SO_4^{=}]$$

$$1.6 \times 10^{-8} = 3.2 \times 10^{-6} \times X$$

$X = 0.005\ M$ يمثل تركيز حامض الكبريتيك بعد الإضافة

$2X = [H^+] = 0.01\ M$ يمثل تركيز ايون الهيدروجين بعد إضافة الحامض

$pH = -\log [H^+]$

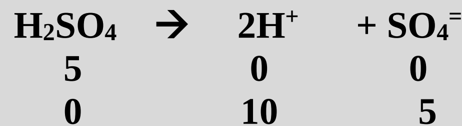
$PH = 2$ الدالة الحامضية للحامض بعد الإضافة

نجد الدالة الحامضية لحامض الكبريتيك قبل الإضافة (((هذا الطلب تم حذفه من المنهج الجديد))

$$M_1\ .\ V_1 = M_2\ .\ V_2$$

$$M_1 \times 0.001 = 0.005 \times 1$$

$M_1 = 5\ mol/L$ تركيز حامض الكبريتيك قبل الإضافة



$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{=}$$

$$5 \quad 0 \quad 0$$

$$0 \quad 10 \quad 5$$

$pH = -\log [H^+] \rightarrow pH = -\log 10$

$PH = -1$ الدالة الحامضية للحامض قبل الإضافة

مثال 3 – 19

اذا علمت ان تركيز ايون الفلوريد في محلوله يساوي $M\ \ 2 \times 10^{-2}$ احسب ادنى تركيز من ايون الكالسيوم يكون لازما وجوده في المحلول لبدء ترسيب ملح فلوريد الكالسيوم $K_{SP\ CaF2} = 4.9 \times 10^{-11}$

الحل

نجد قيمة تركيز ايون الكالسيوم عند حالة الاتزان والتي ستمثل ادنى تركيز عند تجاوزها تبدء عملية الترسيب



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$X \quad 2 \times 10^{-2}$$

$$K_{SP\ CaF2} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

$$4.9 \times 10^{-11} = X \times (2 \times 10^{-2})^2$$

$$X = \frac{4.9 \times 10^{-11}}{4 \times 10^{-4}} = 1.23 \times 10^{-7}\ M$$

ادنى تركيز من ايون الكالسيوم

تمرين 3 – 19

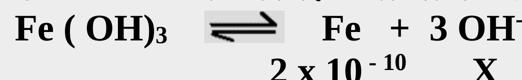
ما هي اقل دالة حامضية لمحلول يحتوي على ايون الحديد III بتركيز 2×10^{-10} M الذي اذا تم الوصول اليها او تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد الثلاثي بالظهور في المحلول $K_{SP} = 5 \times 10^{-38}$

$\log 1.58 = 0.2$

$\sqrt[3]{250} = 6.3$

الحل

نجد تركيز ايون الهيدروكسيد عند حالة الاتزان والتي ستمثل ادنى تركيز عند تجاوزها تبدء عملية الترسيب



$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe + 3OH^-$$

$$2 \times 10^{-10} \qquad X$$

$$K_{SP} = [Fe^{++}][OH]^3$$

$$5 \times 10^{-38} = [2 \times 10^{-10}][X]^3$$

$$[X]^3 = 2.5 \times 10^{-28}$$

$$[X]^3 = 250 \times 10^{-30} \Rightarrow [OH] = 6.3 \times 10^{-10}$$

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

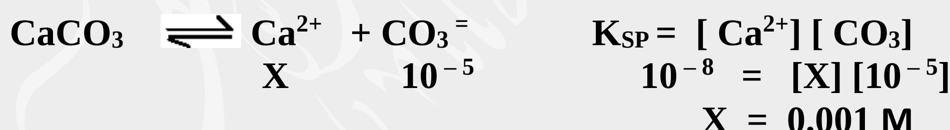
$$[H^+] = 1.58 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H^+] \Rightarrow pH = 4.8$$

مسائل خارجية محلولة

سؤال خارجي / احسب أدنى تركيز لايون الكلسيوم يستوجب وجوده في محلول يحتوي على ايون الكربونات بتركيز 1×10^{-5} M لترسيب $CaCO_3$ $K_{SP} = 1 \times 10^{-8}$

الحل



$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{=}$$

$$X \qquad 10^{-5}$$

$$K_{SP} = [Ca^{2+}][CO_3]$$

$$10^{-8} = [X][10^{-5}]$$

$$X = 0.001\ M$$

اذن ادنى تركيز لايون الكالسيوم هو ان يتجاوز 0.001M ليبدأ عندها كربونات الكالسيوم بالترسيب

سؤال خارجي: إحسب أقل تركيز لهيدروكسيد الصوديوم NaOH يستوجب اضافته الى محلول 0.1 M من $ZnCl_2$ لترسيب هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$, $K_{SP} = 1 \times 10^{-17}$

الحل

ان $Zn(OH)_2$ مادة شحيحة الذوبان ناتجة من اتحاد ايون الخارصين القادم من $ZnCl_2$ وايون الهيدروكسيد القادم من NaOH



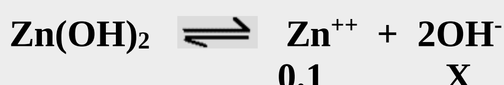
$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{++} + 2Cl^-$$

$$0.1 \qquad 0.1 \qquad 0.2$$



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$X \qquad X \qquad X$$



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$$

$$0.1 \qquad X$$

$$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$$

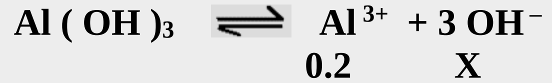
$$1 \times 10^{-17} = [0.1][X]^2$$

$[X] = 10^{-8}$ M ويمثل اقل تركيز من هيدروكسيد الصوديوم والذي عند تجاوزه يظهر راسب هيدروكسيد الخارصين في المحلول

سؤال خارجي/ محلول يحتوي 0.2 M من كل من Al^{3+} و Ni^{2+} احسب PH هيدروكسيد الفلز والتي يبدأ عندها بالترسيب $K_{SP\ Al(OH)3} = 2 \times 10^{-31}$ $K_{SP\ Ni(OH)2} = 1.6 \times 10^{-14}$

$\log 11 = 1.04$, $\log 8 = 0.9$

الحل



$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$$

$$\quad\quad\quad 0.2 \quad\quad X$$

$$K_{SP} = [Al][OH]^3$$

$$2 \times 10^{-31} = [0.2][X]^3$$

$$[X]^3 = 1 \times 10^{-30}$$

$$X = [OH] = 1 \times 10^{-10}$$

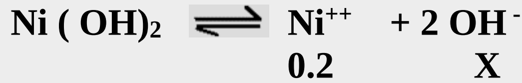
$$pOH = 10$$

$$PH + POH = 14$$

$$PH = 14 - 10 = 4$$

وتمثل الدالة التي عند تجاوزها تبدأ عملية الترسيب

الحل



$$Ni(OH)_2 \rightleftharpoons Ni^{++} + 2OH^-$$

$$\quad\quad\quad 0.2 \quad\quad X$$

$$K_{SP} = [Ni][OH]^2$$

$$1.6 \times 10^{-14} = [0.2][X]^2$$

$$[X]^2 = 8 \times 10^{-14}$$

$$X = [OH] = 2.8 \times 10^{-7}$$

$$pOH = 6.55$$

$$PH + POH = 14$$

$$PH = 14 - 6.55 = 7.45$$

وتمثل الدالة التي عند تجاوزها تبدأ عملية الترسيب

ملاحظة

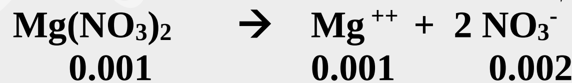
عند وجود مادتين في محلول يحدث تفاعل بينهما ليكونا مادة شحيحة الذوبان في الماء فقد يظهر راسب او لا يظهر ان ذلك يعتمد على حاصل ضرب تركيزي الايونين المكونين للمادة شحيحة الذوبان كل منهما مرفوع الى اس يمثل معامل الايون في المعادلة فاذا كان اكبر من ثابت حاصل الذوبان يحصل ترسيب واذا كان مساويا او اصغر فلا يحصل الترسيب .

سؤال خارجي/ محلول حجمه لتر من 0.001 M نترات المغنسيوم $Mg(NO_3)_2$ اضيف إليه كمية من NaOH فوجد أن pH المحلول = 9 , بين هل يحصل ترسيب لهيدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2$ ؟

$K_{SP\ Mg(OH)2} = 1.8 \times 10^{-11}$

الحل

نجد تركيز ايون المغنسيوم القادم من تفكك نترات المغنسيوم وتركيز ايون الهيدروكسيد بعد اضافة هيدروكسيد الصوديوم



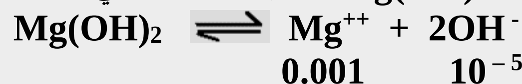
$$Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg^{++} + 2NO_3^-$$

$$0.001 \quad\quad 0.001 \quad\quad 0.002$$

$$pH + pOH = 14 \Longrightarrow pOH = 14 - 9 = 5$$

$$[OH^-] = 10^{-POH} \Longrightarrow [OH^-] = 10^{-5}\ M$$

نكتب معادلة تفكك المادة $Mg(OH)_2$ شحيحة الذوبان في الماء



$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2OH^-$$

$$\quad\quad\quad 0.001 \quad\quad 10^{-5}$$

$$Q_{sp} = [Mg^{++}][OH^-]^2$$

$$Q_{sp} = [10^{-3}][10^{-5}]^2 = 10^{-13}$$

$K_{SP} > Q_{sp}$ اذن لا يحصل ترسيب Ag_2CO_3

سؤالخارجي / مزج 80 mL من محلول $Ca(NO_3)_2$ بتركيز 0.004 M مع 20mL من محلول NaF بتركيز 0.0004 M بين هل يترسب CaF_2 $K_{SP\ CaF_2} = 1\times10^{-11}$ ؟

الحل :

نجد تركيز الكالسيوم القادم من تفكك نترات الكالسيوم وتركيز ايون الفلوريد القادم من فلوريد الصوديوم



$$Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca + 2\,NO_3$$

$$[\,Ca(NO_3)_2\,] = [\,Ca^{++}\,] = \frac{M \times V}{V\ L\ \text{الكلي}}$$

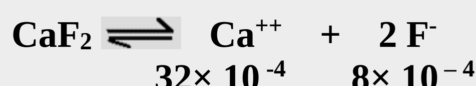
$$[\,Ca^{++}\,] = \frac{0.004\ M \times 0.08\ L}{0.1\ L} = 0.0032\ M$$



$$NaF \rightarrow Na^{+} + F^{-}$$

$$[NaF\,] = [\,F^{-}] = \frac{M \times V}{V\ L\ \text{الكلي}}$$

$$[\,F^{-}] = \frac{0.0004 \times 0.02\ L}{0.1\ L} = 0.00008\ M$$



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2\,F^{-}$$

$$32\times10^{-4} \qquad 8\times10^{-4}$$

$$Q_{sp} = [\,Ca^{++}\,]\,[\,F^{-}]^2$$

$$Q_{sp} = [32\times10^{-4}][8\times10^{-4}]^2 = 25.6\times10^{-11}$$

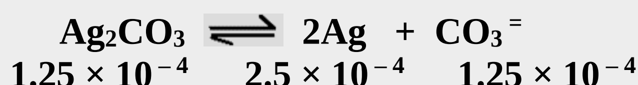
اذن يحصل ترسيب CaF_2 $K_{SP} < Q_{sp}$

سؤال خارجي / وجد أن ذوبانية Ag_2CO_3 ($M = 276\ g\ /\ mol$) في الماء = 345×10^{-4} g / L , بيّن هل تترسب كربونات الفضة في محلول يحتوي على 10^{-6} M من $CO_3^{=}$ عندما يضاف الى لتر منه 0.1mol من نترات الفضة $AgNO_3$ ؟

الحل

نجد اولا $K_{SP}\ Ag_2CO_3$

$$S = \frac{\text{ذوبانية الملح بـ}\ g\ /\ L}{M\ \ g\ /\ mol} = 1.25\times10^{-4}$$



$$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{=}$$

$$1.25\times10^{-4} \qquad 2.5\times10^{-4} \qquad 1.25\times10^{-4}$$

$$K_{SP} = [Ag]^2\,[\,CO_3\,]$$

$$K_{SP} = [2.5\times10^{-4}]^2\,[1.25\times10^{-4}]$$

$$K_{SP} = 7.8\times10^{-12}$$

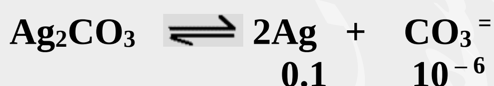
نجد تركيز ايون الفضة القادم من تفكك نترات الفضة



$$AgNO_3 \rightarrow Ag^{+} + NO_3^{-}$$

$$0.1M \qquad 0.1 \qquad 0.1$$

نكتب معادلة تفكك الملح الشحيح Ag_2CO_3



$$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{=}$$

$$0.1 \qquad 10^{-6}$$

$$Q_{sp} = [CO_3^{=}\,]\,[Ag]^2$$

$$Q_{sp} = [10^{-6}\,]\,[0.1]^2 = 10^{-8}$$

اذن يحصل ترسيب Ag_2CO_3 $K_{SP} < Q_{sp}$



العوامل المؤثرة في الذوبانية

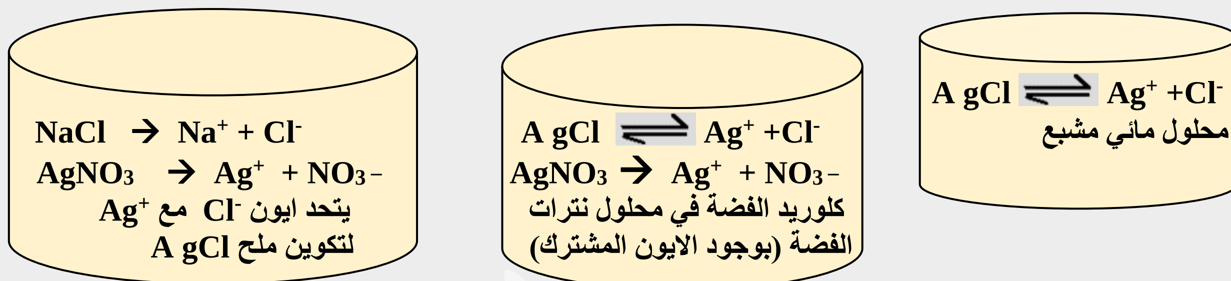
اولا : تاثير درجة الحرارة

تزداد ذوبانية اغلب المواد الشحيحة الذوبان بارتفاع درجة الحرارة ولكن يختلف مقدار هذه الزيادة من مادة الى اخرى

ثانيا : تاثير الايون المشترك

مقدمة

يجب ان نفهم ان المادة الشحيحة الذوبان اما ان تكون موجودة لوحدها في محلولها المائي او ان تكون موجودة في المحلول مع مادة اخرى تشترك معها بايون مشترك هذا من ناحية او تتكون نتيجة تفاعل مادتين كما مر سابقا ولتوضيح الصورة اكثر ناخذ الامثلة الاتية :



س/ ما الذي تقترحه عملياً في ضوء فكرة الايون المشترك لإتمام ترسيب ملح شحيح الذوبان من محلوله المشبع ؟

الجواب/ إضافة الكتروليت قوي تام التأين يشترك مع الملح بايون مشترك حيث يؤدي الى انخفاض ذوبانية الملح الشحيح بحيث يصبح حاصل ضرب تراكيز الايونات اكبر من قيمة ثابت حاصل الاذابة .

س / ناقش ما يحدث عند إذابة NH_4Cl في محلول مشبع من AgCl .

الجواب / يزداد تركيز ايون Cl^- المشترك في المحلول مما يؤدي الى انخفاض ذوبانية حيث يصبح حاصل ضرب تراكيز الايونات Q_{sp} اكبر من ثابت حاصل الاذابة فيترسب AgCl من المحلول .

حسابات ملح شحيح الذوبان بوجود مادة تشترك معه بآيون مشترك

انتبه

*تعتبر قيمة ثابت حاصل الذوبان للمادة الشحيحة الذوبان ثابتة سواء كانت المادة في محلولها المائي او في محلول تشترك معه بالايون المشترك.

*ان ذوبانية المادة الشحيحة في الماء اكبر من ذوبانيتها بوجود الايون المشترك بسبب تاثير الايون المشترك وحسب قاعدة لي شاتلية ينزاح الاتزان نحو ترسيب المادة الشحيحة .

*الفرق بين قيمة ذوبانية المادة في الماء وقيمتها بوجود الايون المشترك يمثل مقدار المترسب من المادة .

$$\text{* النسبة الذوبانية للملح (عدد مرات الانخفاض)} = \frac{\text{الذوبانية المولارية في الماء النقي}}{\text{الذوبانية المولارية للملح بوجود ايون مشترك}}$$

- الذوبانية المولارية بوجود الايون المشترك = الذوبانية المولارية في الماء النقي × النسبة المئوية

خطوات الحل

1 - اكتب معادلات تفكك كل مادة موجودة في المحلول وضع قيم تراكيز الايونات تحت كل ايون في المعادلة الموزونة و اكتب سهما واحدا للمادة كثيرة الذوبان بينما اكتب سهمين متعاكسين للمادة الشحيحة للذوبان .

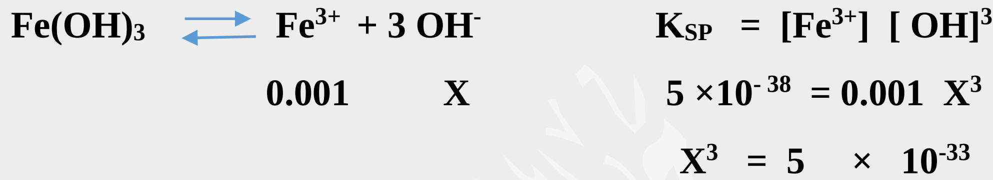
2 - اكتب علاقة ثابت حاصل الاذابة اهمل قيمة تركيز الايون القادم من المادة الشحيحة سواء كان معلوما او مجهولا لتبسيط الحل

3 – افرض ذوبانية الملح في الماء تساوي S وبوجود الايون المشترك تساوي y اذا كانت غير معلومة .

تمرين 3- 20 : محلول حجمه لتر يحتوي على 0.001 mole من كل من ايونات Al^{3+} و Fe^{3+} أضيفت اليه كمية من محلول NaOH بيّن رياضيا ايهما يترسب أولا $Al(OH)_3$ أو $Fe(OH)_3$ ولماذا ؟ علما ان

$\sqrt[3]{0.35} = 1.52$, $\sqrt[3]{5} = 1.7$ $K_{SP\,(Al(OH)3} = 3.5 \times 10^{-34}$ و $K_{SP\,(Fe(OH)3} = 5 \times 10^{-38}$

الحل : نجد تركيز ايون الهيدروكسيد (اللازم لبدء ترسيب) كل من $Al(OH)_3$ و $Fe(OH)_3$



$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3\,OH^-$ $\qquad K_{SP} = [Fe^{3+}]\,[OH]^3$

$0.001 \qquad X \qquad 5 \times 10^{-38} = 0.001\ X^3$

$X^3 = 5 \times 10^{-33}$

او $X = 17 \times 10^{-12}$ M أقل تركيز من ايون الهيدروكسيد يلزم لبدء ترسيب $Fe(OH)_3$



$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\,OH^-$ $\qquad K_{SP} = [Al^{3+}]\,[OH]^3$

$0.001 \qquad Y \qquad 3.5 \times 10^{-34} = 0.001\ Y^3$

$Y^3 = 3.5 \times 10^{-31}$

$Y^3 = 0.35 \times 10^{-30}$

$Y = 7 \times 10^{-11}$ M أقل تركيز من ايون الهيدروكسيد يلزم لبدء ترسيب $Al(OH)_3$

نستنتج ان $Fe(OH)_3$ يترسب أولا لانه يحتاج اقل تركيز من ايونات الهيدروكسيد للترسب

تمرين 3- 21 : محلول من نترات الفضة $Ag\ NO_3$ تركيزه 0.01 مولاري وحجمه 20 mL اضيف الى 80 mL من محلول 0.05 مولاري كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 بين هل تترسب كرومات الفضة علما $K_{SP\ Ag2CrO4} = 1.1 \times 10^{-12}$

الحل :

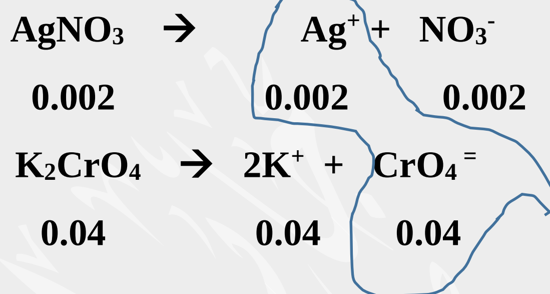
نجد تركيز كل من نترات الفضة وكرومات البوتاسيوم بعد مزجهما حيث يصبح الحجم الكلي 100 mL

أولا : نترات الفضة

$$M_1 . V_1 = M_2 . V_2$$
$$0.01 \times 20 = M_2 \times 100$$
$$M_2 = 0.002 \ mol/L$$

ثانيا : كرومات البوتاسيوم

$$M_1 . V_1 = M_2 . V_2$$
$$0.05 \times 80 = M_2 \times 100$$
$$M_2 = 0.04$$



$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$
$$0.002 \quad 0.002 \quad 0.002$$
$$K_2CrO_4 \rightarrow 2K^+ + CrO_4^{=}$$
$$0.04 \quad 0.04 \quad 0.04$$

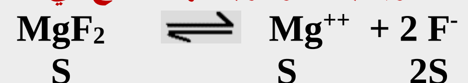
$$Q_{SP\ Ag2CrO4} = [Ag]^2 [CrO_4]$$
$$Q_{SP\ Ag2CrO4} = (0.002)^2 (0.04)$$
$$Q_{SP\ Ag2CrO4} = 16 \times 10^{-8}$$
$$Q_{SP\ Ag2CrO4} > K_{SP\ Ag2CrO4}$$ نعم يحصل ترسيب

تمرين 3 – 22

قيمة ثابت حاصل الاذابة لملح فلوريد المغنسيوم MgF_2 تساوي 6.5×10^{-9} احسب

أ – الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي

ب – الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF تركيزه 0.1 mol / L ثم قارن النتيجتين



$1.17 = \sqrt[3]{1.625}$

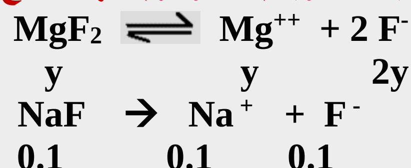
الحل

أ ـ الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي

$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2F^-$$
$$S \qquad S \qquad 2S$$

$$K_{SP} = [Mg^{++}][F^-]^2$$
$$6.5 \times 10^{-9} = [S][2S]^2$$
$$6.5 \times 10^{-9} = 4S^3$$
$$S^3 = 1.625 \times 10^{-9}$$
$$S = 1.17 \times 10^{-3}\ M$$

ب – الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول NaF



$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2F^-$$
$$y \qquad y \qquad 2y$$
$$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$$
$$0.1 \qquad 0.1 \qquad 0.1$$

-

$$K_{SP} = [Mg^{++}][F^-]^2$$
$$6.5 \times 10^{-9} = [y][0.1]^2$$
$$y = 6.5 \times 10^{-7}$$

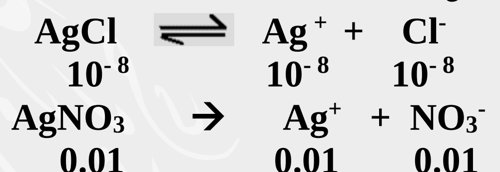
نلاحظ من النتائج ان الذوبانية قد انخفضت بوجود الايون المشترك الى 6.5×10^{-7} وان نسبة ذوبانية الملح في الوسطين المائين المختلفين هي 1 : 1800

وهذا يعني ان الذوبانية بوجود الايون المشترك اقل من الذوبانية في الماء النقي بمقدار 1800 مرة

مسائل خارجية محلولة

سؤال خارجي / وجد أن الذوبانية المولارية لـ AgCl في محلول 0.01 M من $AgNO_3$ = 10^{-8} M احسب K_{SP} لـ AgCl

الحل

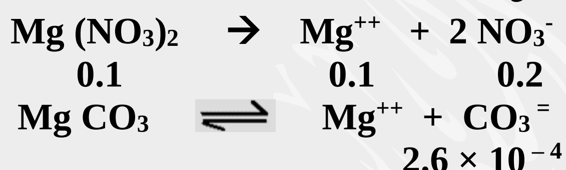


$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$10^{-8} \qquad 10^{-8} \qquad 10^{-8}$$
$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$
$$0.01 \qquad 0.01 \qquad 0.01$$

$$K_{SP} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$K_{SP} = [0.01][10^{-8}]$$
$$K_{SP} = 1 \times 10^{-10}$$

سؤال خارجي / أضيف 0.1mol من نترات المغنسيوم $Mg(NO_3)_2$ إلى لتر من محلول مائي مشبع من كربونات المغنسيوم $MgCO_3$ فانخفض تركيز $CO_3^=$ إلى 2.6×10^{-4} M مولاري احسب K_{SP} لـ $MgCO_3$

الحل

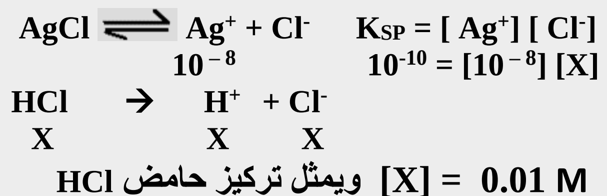


$$Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg^{++} + 2NO_3^-$$
$$0.1 \qquad 0.1 \qquad 0.2$$
$$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{++} + CO_3^=$$
$$2.6 \times 10^{-4}$$

$$K_{SP} = [Mg^{++}][CO_3^=]$$
$$K_{SP} = [0.1][2.6 \times 10^{-4}] = 2.6 \times 10^{-5}$$

سؤال خارجي /كم يجب أن يكون [HCl] في محلول مائي مشبع من AgCl للمحافظة على استقرار $[Ag^+]$ بمقدار 10^{-8} M $\quad K_{SP\ AgCl} = 10^{-10}$

الحل

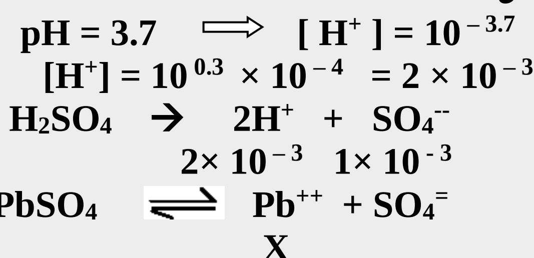


$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_{SP} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$10^{-8} \qquad 10^{-10} = [10^{-8}][X]$$
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$X \qquad X \qquad X$$

ويمثل تركيز حامض HCl $[X] = 0.01$ M

سؤال خارجي / pH لمحلول من حامض H_2SO_4 = 3.7 احسب وزن Pb الواجب إضافته إلى لتر من المحلول للحصول على محلول مشبع من $PbSO_4$ $\quad K_{SP} = 10^{-8} \quad (M = 207\ g/mol)$ $\quad \log 2 = 0.3$

الحل



$$pH = 3.7 \Rightarrow [H^+] = 10^{-3.7}$$
$$[H^+] = 10^{0.3} \times 10^{-4} = 2 \times 10^{-3}$$
$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$$
$$2 \times 10^{-3} \qquad 1 \times 10^{-3}$$
$$PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{++} + SO_4^=$$
$$X$$
$$K_{Sp} = [Pb^{++}][SO_4^=]$$
$$10^{-8} = [X][1 \times 10^{-3}]$$

ويمثل تركيز ايون الرصاص $[X] = 1 \times 10^{-5}$ M

$$m_{pb} = M\ mol/L \times M\ g/mol \times V\ L$$

سؤال خارجي /إذا علمت أن إضافة 0.01 mol من $AgNO_3$ إلى لتر من محلول مائي مشبع من AgCl سببت في انخفاض قابلية ذوبانها 1000 مرة , إحسب K_{SP} AgCl

الحل

نجد K_{SP} للملح AgCl بدلالة ذوبانية كلوريد الفضة في المحلول المائي



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$
S S S

$K_{SP} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$

$K_{SP} = [S][S]$

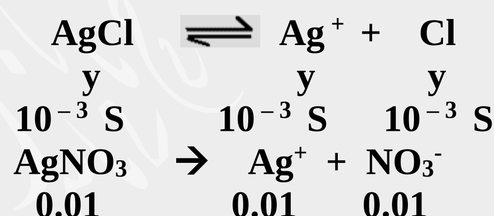
$K_{SP} = [S]^2$ 1

نجد K_{SP} AgCl بدلالة ذوبانية كلوريد الفضة بوجود الايون المشترك

نفرض ذوبانية AgCl بوجود الايون المشترك = y

$$\text{(عدد مرات الانخفاض)} = \frac{(S)}{(y)}$$

$y = 10^{-3}$ S



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl$$
y y y

10^{-3} S 10^{-3} S 10^{-3} S

$$AgNO_3 \rightarrow Ag^{+} + NO_3^{-}$$
0.01 0.01 0.01

$K_{SP} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$

$K_{SP} = [0.01][10^{-3}\ S]$

$K_{SP} = 10^{-5}$ S 2

وحيث ان قيمة K_{SP} ثابتة في الاوساط المائية

اذن $[S]^2 = 10^{-5}$ S

$S = 10^{-5}$ M

وبالتعويض في معادلة 1 او 2 نجد ان $K_{SP} = 10^{-10}$

سؤال خارجي / ما عدد مولات CaF_2 المترسبة بعد إضافة 0.02 mol من $CaCl_2$ إلى لتر من محلول مائي مشبع من CaF_2 $K_{SP\ CaF_2} = 3.2 \times 10^{-11}$

الحل



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^-$$

$$X \qquad X \qquad 2X$$

$$K_{SP} = [Ca^{++}][F^-]^2$$

$$3.2\times10^{-11} = [X][2X]^2$$

$$32\times10^{-12} = 4X^3$$

$$X = 2\times10^{-4}\ M$$

$$n\ CaF_2 = M \times V$$

$$n\ CaF_2 = 2\times10^{-4}\ mol/L \times 1L$$

$$n = 2\times10^{-4}\ mol$$

نجد ذوبانية CaF_2 بوجود الايون المشترك ومنها نجد عدد مولات CaF_2 الذائبة



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^-$$

$$y \qquad y \qquad 2y$$



$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{++} + Cl^-$$

$$0.02 \qquad 0.02 \qquad 0.02$$

$$K_{SP} = [Ca^{++}][F^-]^2$$

$$3.2\times10^{-11} = [0.02][2y]^2$$

$$32\times10^{-12} = 0.08\,y^2$$

$$y^2 = 4\times10^{-10} \Longrightarrow y = 2\times10^{-5}$$

$$n_{CaF_2} = M \times V_L$$

$$n_{CaF_2} = 2\times10^{-5}\ mol/L \times 1L$$

$$n_{CaF_2} = 2\times10^{-5}\ mol$$

n المترسبة = n الذائبة في الماء النقي – n الذائبة بوجود الايون المشترك

n المترسبة = 0.00020 - 0.00002

n المترسبة = 0.00018 mol

سؤال خارجي / لتر من محلول يحتوي على 0.5 M من الامونيا و 0.1 M من كلوريد الامونيوم , أضيف إليه 0.1 mol من نترات المغنسيوم إحسب النسبة المئوية لـ Mg^{+2} في المحلول $K_{b\ NH_3} = 2\times10^{-5}$ $K_{SP\ Mg(OH)_2} = 1\times10^{-11}$

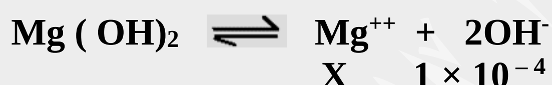
الحل

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[Salt]}$$

$$[OH^-] = 2\times10^{-5} \times \frac{[0.5\ M]}{[0.1\ M]}$$

$$[OH^-] = 1\times10^{-4}\ M$$

نجد تركيز ايون المغنسيوم اللازم للحصول على محلول مشبع



$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2OH^-$$

$$X \qquad 1\times10^{-4}$$

$$K_{SP} = [Mg^{++}][OH^-]^2$$

$$1\times10^{-11} = [X][1\times10^{-4}]^2$$

$[X] = 0.001\ M$ ويمثل $[Mg^{++}]$ عند الاشباع

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{[Mg^{++}]_{\text{عند الاشباع}}}{[Mg^{++}]_{\text{الاصلي}}} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{0.001}{0.1\ M} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية} = 1\ \%$$

تأثير الدالة الحامضية

تعتمد ذوبانية المواد التي يشكل ايون الهيدروجين او ايون الهيدروكسيد احد مكوناتها تعتمد على تركيز ايون الهيدروجين حيث يتغير مقدار الذوبانية مع تغير الاس الهيدروجيني للمحلول

علل/ تزداد ذوبانية هيدروكسيد المغنسيوم عند اضافة حامض بينما تقل عند اضافة قاعدة .

الجواب

عند اضافة حامض يعني زيادة في تركيز ايون الهيدروجين الذي يتحد مع ايون الهيدروكسيد لتكوين الماء مما يؤدي الى اخلال في حالة الاتزان ولغرض تعويض النقص في ايون الهيدروكسيد تتفكك جزيئات هيدروكسيد المغنسيوم أي تزداد الذوبانية.

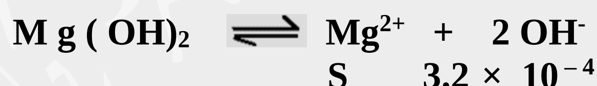
اما عند اضافة قاعدة فيعني زيادة تركيز ايون الهيدروكسيد في المحلول ومن خلال تاثير الايون المشترك ينزاح التفاعل باتجاه ترسيب هيدروكسيد المغنسيوم فتقل الذوبانية .

مثال 3 – 21

احسب الذوبانية المولارية لهيدروكسيد المغنسيوم $K_{SP} = 1.8 \times 10^{-11}$ في محلول مائي ثبتت حموضته عند $pH = 10.5$

الحل

$$pH + pOH = 14$$
$$10.5 - pOH = 14$$
$$pOH = 3.5$$
$$[OH^-] = 10^{-3.5}$$
$$[OH^-] = 10^{0.5} \times 10^{-4}$$
$$3.2 = 10^{0.5}$$
$$[OH^-] = 3.2 \times 10^{-4}$$



$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,OH^-$$
$$S \qquad 3.2 \times 10^{-4}$$

$$K_{SP} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

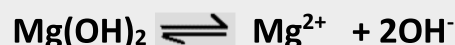
$$1.8 \times 10^{-11} = S \times [3.2 \times 10^{-4}]^2$$
$$S = 1.7 \times 10^{-4}\ M$$

تمرين 3- 23 : محلول مشبع من $Mg(OH)_2$ حجمه لتر واحد ومحلول اخر مشبع من $Zn(OH)_2$ حجمه لتر أيضا . ما عدد مولات $NaOH$ الواجب اضافتها الى احد المحلولين لتصبح قابلية ذوبان المحلولين متساوية علما ان :

$K_{Sp\ Mg(OH)2} = 1.6 \times 10^{-12}$ $\quad$ $K_{SP\ Zn(OH)2} = 1.2 \times 10^{-17}$

الحل :

نجد قابلية ذوبان كل مادة ونضيف هيدروكسيد الصوديوم للملح الأكثر ذوبانية لغرض خفض قابلية الذوبان الى قيمة قابلية ذوبان المادة الثانية لتصبح قابلية ذوبانهما متساوية



$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$



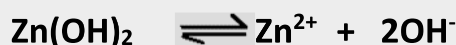
S $\quad$ S $\quad$ 2S

$K_{Sp\ Mg(OH)2} = [Mg^{2+}][OH]^2$

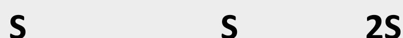
$1.6 \times 10^{-12} = 4S^3$

$S^3 = 0.4 \times 10^{-12}$

$S = 7.37 \times 10^{-5}$ M



$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$



S $\quad$ S $\quad$ 2S

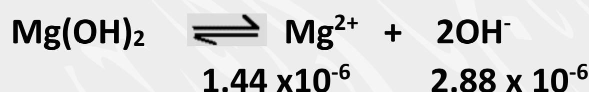
$K_{Sp\ Zn(OH)2} = [Zn^{2+}][OH]^2$

$1.2 \times 10^{-17} = 4s^3$

$S^3 = 3 \times 10^{-18}$

$S = 1.44 \times 10^{-6}$ M

نستنتج ان قابلية ذوبان هيدروكسيد المغنسيوم هي الأكبر لذلك سنضيف اليها هيدروكسيد الصوديوم لغرض خفض قابلية ذوبانها الى 1.44×10^{-6} M



$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

$\quad 1.44 \times 10^{-6} \quad 2.88 \times 10^{-6}$



$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

X $\quad$ X $\quad$ X

$K_{Sp\ Mg(OH)2} = [Mg^{2+}][OH]^2$

$1.6 \times 10^{-12} = 1.44 \times 10^{-6} \times X^2$

$X^2 = 1.1 \times 10$

$X = 0.001$ M وتمثل عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم الواجب اضافتها

تمرين 3 – 24 / احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين ($K_{SP} = 1.2 \times 10^{-17}$) في محلول ثبتت حامضيته عند

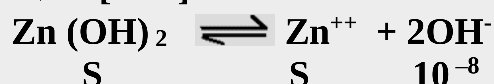
أ – $pH = 6$

ب – $pH = 9$ ثم ناقش النتائج

الحل : فرع أ

$pH = 6 \Rightarrow pOH + pH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - 6 = 8$

$[OH^-] = 10^{-POH} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-8}$ M



$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$

S $\quad$ S $\quad 10^{-8}$

$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$

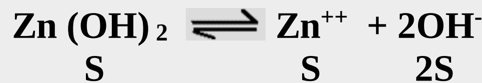
$1.2 \times 10^{-17} = [S][10^{-8}]^2$

$[S] = 0.12$ M وتمثل ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول درجة حموضته 6

فرع ب : pH= 9

$pOH + pH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - 9 = 5$

$[OH^-] = 10^{-POH} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}$ M



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$$

S   S   2S

$$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$$

$$1.2 \times 10^{-17} = [S][10^{-5}]^2$$

$[S] = 1.2 \times 10^{-7}$ M وتمثل ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول درجة حموضته 9

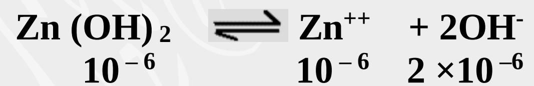
نلاحظ من النتائج ان الذوبانية قد انخفضت بوجود الايون المشترك من 0.12M الى 1.2×10^{-7} وان نسبة ذوبانية الملح في الوسطين المائين المختلفين هي

$$\text{النسبة الذوبانية} = \frac{\text{الذوبانية في الماء النقي}}{\text{الذوبانية بوجود الايون المشترك}} = \frac{0.12}{1.2 \times 10^{-7}} = 10^6$$

وهذا يعني ان الذوبانية بوجود الايون المشترك اقل من الذوبانية في الماء النقي بمقدار مليون مرة

سؤال خارجي / محلول مائي مشبع من $Zn(OH)_2$ أضيف إليه كمية من KOH فانخفضت ذوبانيتها من (1×10^{-6} إلى 4×10^{-8}) M احسب pH المحلول قبل وبعد إضافة KOH ,

الحل



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$$

10^{-6} 10^{-6} 2×10^{-6}

$$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$$

$$K_{SP} = [10^{-6}][2 \times 10^{-6}]^2$$

$$K_{SP} = 4 \times 10^{-18}$$

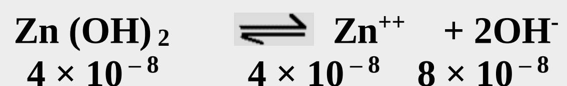
$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[2 \times 10^{-6}]$$

$$pOH = 5.7$$

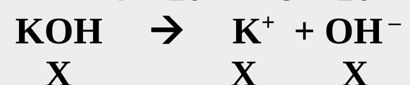
$$pOH + pH = 14$$

$PH = 14 - 5.7 = 8.3$ قبل اضافة KOH



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$$

4×10^{-8} 4×10^{-8} 8×10^{-8}



$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

X   X   X

$$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$$

$$4 \times 10^{-18} = [4 \times 10^{-8}][X]^2$$

$$X = 1 \times 10^{-5}$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[1 \times 10^{-5}] = 5$$

$$pOH + pH = 14$$

$PH = 14 - 5 = 9$ بعد اضافة KOH

سؤال خارجي / لتر من محلول مشبع من $Zn(OH)_2$ pH فيه = 8.3 , ما عدد مولات NaOH الواجب إضافتها للمحلول لتقليل الذوبانية مائة مرة ؟

الحل

$$pOH + pH = 14$$
$$pOH = 14 - 8.3 = 5.7$$
$$[OH^-] = 10^{-POH}$$
$$[OH^-] = 10^{-5.7}$$
$$[OH^-] = 2 \times 10^{-6}$$

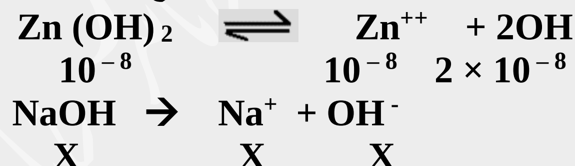
$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$$
$$10^{-6}\ M \qquad 10^{-6} \qquad 2 \times 10^{-6}$$

$$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$$
$$K_{SP} = [10^{-6}][2 \times 10^{-6}]^2$$
$$K_{SP} = 4 \times 10^{-18}$$

النسبة الذوبانية للملح = الذوبانية في الماء النقي / الذوبانية بوجود ايون مشترك

100 = 10^{-6} M / الذوبانية بوجود ايون مشترك

الذوبانية للملح بوجود ايون مشترك = 10^{-8} M



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH$$
$$10^{-8} \qquad 10^{-8} \qquad 2 \times 10^{-8}$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$X \qquad X \qquad X$$

$$K_{SP} = [Zn^{++}][OH^-]^2$$
$$4 \times 10^{-18} = [10^{-8}][X]^2$$
$$X = 2 \times 10^{-5}$$
$$n = M \times V$$
$$n = 2 \times 10^{-5} \times 1L$$
$$n = 2 \times 10^{-5}\ mol$$

11-3: حلول اسئلة الفصل الثالث (الاتزان الايوني)

س 3-1 / المعادلة الاتية تبين حالة الاتزان بين جزيئات لماء وايوناته $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
أ / هل يتأثر اتزان هذا النظام بتغير درجة الحرارة ب/ ما قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند درجة حرارة $25\ C^o$ وكم هو تركيز ايون الهيدروجين وتركيز ايون الهيدروكسيد في الماء النقي .

الجواب

أ ـ نعم ((وتفسير ذلك هو ان حالة الاتزان بين جزيئات الماء والايونات الناتجة تشبه اي حالة اتزان اخرى ولما كان تفكك الماء الى ايوناته ماصا للحرارة اذن ارتفاع درجة الحرارة يزيح الاتزان بالاتجاه الامامي والتبريد يزيح الاتزان بالاتجاه الخلفي وبالتالي فان ثابت الاتزان سيتغير تبعا للحالة.

ب – $k_w = 10^{-14}$ و $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ M$

السؤال 3-2

جد مقدار التغير في pH الماء عند اضافة الى لتر منه المحاليل التالية :

• 1- من 1 ml HCl تركيزه 10 M
• 2- من1 ml NaOH تركيزه 10 M

الحل

$$[HCl]_2 = \frac{[HCl]_1 \times V_1}{V_T}$$

$$[HCl]_2 = \frac{10\ M \times 0.001\ L}{1\ L} = 0.01\ M$$



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

0.01	0	0
0	0.01	0.01

$[H^+] = 0.01\ M \Rightarrow pH_2 = -\log[H^+] \Rightarrow pH_2 = -\log 10^{-2} \Rightarrow pH_2 = 2$

$$\Delta pH = pH_2 - pH_1$$

$$\Delta pH = 2 - 7 = -5$$

وبنفس الطريقة يمكن حل الفرع الثاني

س 3-3

في المحاليل المائية الاتية هل يكون هل يكون المحلول حامضيا او قاعديا او متعادلا ؟ ولماذا ؟

NH_4Cl , Na_2SO_4 , CH_3COOK , CaF_2 , $MgSO_4$, KCl

الجواب

1 - المحلول المائي لـ NH_4Cl ذو تاثير حامضي لانه ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة المحلول
2 – المحلول المائي لـ Na_2SO_4 ذو تاثير متعادل كونه ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية
3 – المحلول المائي لـ CH_3COOK ذو تاثير قاعدي كونه ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف
4 – المحلول المائي لـ CaF_2 ذو تاثير قاعدي كونه ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف
5 - المحلول المائي لـ $MgSO_4$ ذو تاثير متعادل لانه ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية.
6 - المحلول المائي لـ KCl ذو تاثير متعادل كونه ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية

س 3 – 4 /ماعدد غرامات CH3COOH (M= 60 g/mol) الواجب اضافتها الى 250 ml من الماء المقطر ليصبح PH المحلول بعد الاضافة 2.7 علما ان PKa للحامض = 4.74 علما ان
log 2 = 0.3 log1.8=0.26

الحل

$[H] = 10^{-PH}$

$[H^+] = 10^{-2.7}$

$[H^+] = 10^{0.3} \times 10^{-3}$

$[H^+] = 2 \times 10^{-3}$

$K_a = 10^{-PKa}$

$K_a == 10^{-4.74}$

$K_a = 10^{0.26} \times 10^{-5}$

$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$



α	0	0
α - <u>2 ×10</u>		

$$\alpha - \underline{2 \times 10^{-3}} \qquad 2 \times 10^{-3} \qquad 2 \times 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2 \times 10^{-3})^2}{\alpha}$$

$\alpha = 0.22$ M تركيز الحامض

$m = M \times M \times V$

$m = 0.22 \times 60 \times 0.25 = 3.3$ g

س 3 – 5 : اختر الجواب الصحيح

1- ان عدد مليغرامات يودات الباريوم ($k_{sp}=1.57\times10^{-9}$) التي يمكن ان تذوب في 150 mL من الماء النقي هي a) 34.4mg , b) 44.4mg , c) 53.4 mg

الجواب : 53.4

$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$



S S 2S

$K_{SP} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$

$1.57 \times 10^{-9} = 4S^3$

$S^3 = 0.4 \times 10^{-9}$

$S = 0.731 \times 10^{-3}$ mol/L

$m = M \times M \times V$

$m = 0.731 \times 10^{-3} \times 487$ g/mol $\times 0.15$ L $= 0.0534$ g

$$m = 0.0534\ g \times \frac{1000mg}{1\ g} = 53.4\ mg$$

2- التراكيز المولارية لايونات Na^+ و SO_4^{--} في محلول مائي يكون تركيز كبريتات الصوديوم فيه يساوي 0.4 M هي

a) $[Na^+] = 0.4$ M , $[SO_4] = 0.4$ M

b) $[Na^+] = 0.2$ M , $[SO_4] = 0.4$ M

C) $[Na^+] = 0.8$ M , $[SO_4] = 0.4$ M

الجواب : (C)

3 – قيم pH و pOH لمحلول NaOH 0.05 M هي أ/ pH = 1.3 , pOH =12.7
ب/ pH = 7 , pOH = 7 ج/ pH = 12.7 , pOH = 1.3
الجواب الصحيح : pH = 12.7 , pOH = 1.3

4 – ان قيمة POH لمحلول نترات الامونيوم المائية بتركيز 0.5 M تساوي ((7.00 , 9.22 , 4.78))
الجواب : 9.22
الحل

$$pH= 1/2 [pk_w – pk_b – \log [C\ ]]$$

$$pH= 1/2 [14 – 4.74– \log [0.5\ ]] = 4.78$$

$$pOH = 9.22$$

السؤال 6-3 : ماقيمة pH لكل من المحاليل المحضرة من اضافة 10 ml من HCl تركيزه 0.1 M الى :
1 – 10ml من NaOH تركيزه 0.1 M   3 - 10ml من NH_3 تركيزه 0.1 M
2- 15 ml من NaOH تركيزه 0.1 M   4 - 15ml من NH_3 تركيزه 0.1 M

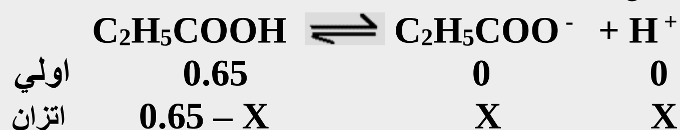
$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

1 - n_{HCl}= 0.1 M ×10mL = 1 mmol n_{NaOH}= 0.1 M ×10mL = 1 mmol $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ ملي مولات اولية 0.05 0.05 0 0 التغير - 0.05 -0.05 +0.05 +0.5 ملي مولات متبقية 0 0 0.05 0.05 المتبقي في المحلول ملح NaCl وهو ملح متعادل اذن pH = 7 2 - n_{HCl}= 0.1 M ×10mL = 1 mmol n_{NaOH}= 0.1 M ×15mL = 1.5 mmol $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ ملي مولات اولية 1.5 1 0 0 التغير -1 -1 +1 +1 المتبقي 0.5 0.0 1 1 الفائض في المحلول هو 0.5 mmol من NaOH [NaOH] = 0.05 / 25 mL = 0.2 M $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ 0.02 0 0 0 0.02 0.2 $[OH^-]$ = 0.02 ⟹ pOH = - log [OH] POH = 1.7 pH = 14 - 1.7 = 12.3	3 – n_{HCl}= 0.1 M ×10mL = 1 mmol n_{NH3}= 0.1 M ×10mL = 1 mmol $NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$ مولات اولية 1 1 0 0 التغير -1 -1 +1 +1 المتبقي 0 0 1 $[NH_4Cl]$ = 1 / 20mL = 0.05 mol/ L $pH =1/2(pK_W – pK_b - \log [C])$ pH = 1/2 (14 – 4.74 - log 0.05) =5.28 4 - n_{HCl}= 0.1 M ×10mL = 1 mmol n_{NH3}= 0.1 M ×15mL = 1.5 mmol $NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$ مولات اولية 1.5 1 0 0 التغير -1 -1 +1 +1 المتبقي 0.5 0 1 $[NH_4Cl]$ = 1 / 25mL = 0.04 mol/ L $[NH_3]$ = 0.5/ 25 mL = 0.02 mol/ L طبق قانون المحلول المنظم لايجاد pOH ثم جد قيمة pH وتساوي 8.96

س 3 – 10

اذا علمت ان قيمة K_a لحامض البروبانويك C_2H_5COOH تساوي 1.3×10^{-5} ما هي النسبة المئوية لتفكك الحامض في محلوله ذو تركيز 0.06 M

الحل



$$C_2H_5COOH \rightleftharpoons C_2H_5COO^- + H^+$$

اولي	0.65	0	0
اتزان	0.65 – X	X	X

$$Ka = \frac{[C_2H_5COO^-][H^+]}{[C_2H_5COOH]}$$

$$1.3 \times 10^{-5} = \frac{X \times X}{0.65}$$

$X = 2.91 \times 10^{-3}$ M المتاين من الحامض

$$\text{النسبة المئوية للتاين} = \frac{\text{تركيز المتاين}}{\text{التركيز الاولي}} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية للتاين} = \frac{2.91 \times 10^{-3}}{0.65} \times 100\ \%$$

النسبة المئوية للتاين = 0.45 %

س 3 – 11 : ما تركيز الامونيا في المحلول الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4]^+ = 0.01$ M و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ M علما ان $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

عند الاتزان	α	0.01	1.2×10^{-5}

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0.01) \times (1.2 \times 10^{-5})}{\alpha}$$

$[NH_3] = 0.00667$ M

س 3 – 12 / احسب كتلة ملح خلات الصوديوم (M = 82 g/mol) اللازم اضافتها الى لتر واحد من محلول 0.125 M حامض الخليك للحصول على محلول بفر تكون قيمة pH له تساوي 4.74 علما $k_{a\ CH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل

$$pH = pk_a + \log \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]}$$

$$4.74 = 4.74 + \log \frac{[CH_3COONa]}{[0.125]}$$

$$0.0 = \log \frac{[CH_3COONa]}{[0.125]}$$

$$0.0 = \log \frac{[CH_3COONa]}{[0.125]}$$

$$\log 1 = \log \frac{[CH_3COONa]}{[0.125]}$$

$$1 = \frac{[CH_3COONa]}{[0.125]}$$

$$[CH_3COONa] = 0.125\ mol/L$$

$$m = [CH_3COONa] \times M \times V$$

$$m_{CH_3COONa} = 0.125 \times 82\ g/mol \times 1\ L$$

$$m_{CH_3COONa} = 10.25\ g$$

س 3 – 13

أ) ما قيمة الاس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز HNO_2 $K_a = 4.5 \times 10^{-4}$ بتركيز 0.12 M ونتريت الصوديوم بتركيز 0.15 M ؟

ب) احسب قيمة PH المحلول الناتج بعد اضافة 1 g من هيدروكسيد الصوديوم (M = 40 g/mol) الى لتر واحد من محلول بفر .

log4.5= 0.65 , log 15 = 1.18

log 12 = 1.08 ,

log 175= 2.24 , log 95= 1.97

الحل

أ -

$$pH = pk_a + \log \frac{[Salt]}{[acid]}$$

$$pH = -\log 4.5\times10^{-4} + \log \frac{0.15}{0.12}$$

$$pH = 3.35 + 0.10 = 3.45$$

ب –

$$[NaOH] = [OH] = \frac{m}{M \times V} = 0.025M$$

$$pH = pk_a + \log \frac{[Salt] + [OH]}{[acid] - [OH]}$$

$$pH = 3.35 + \log \frac{0.15 + 0.025}{0.12 - 0.025}$$

$$pH = 3.35 + \log 175 - \log 95$$

$$pH = 3.62$$



س 3 – 14

اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو PH تساوي 9 من مزيج من الامونيا وكلوريد الامونيوم كم يجب ان تكون النسبة بين $[NH_3] / [NH_4^+]$ pK_b للامونيا 4.74 =1.82 0.26 $\log^{-1}$

الحل

$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - 9 = 5$

$$p\,OH = pK_{b\,NH_3} + \log \frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]}$$

$[NH_4Cl] = [NH_4^+]$

$$5 = 4.74 + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

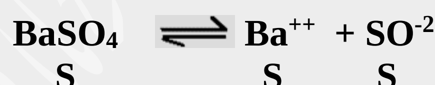
$$0.26 = \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\log^{-1} 0.26 = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$1.82 = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

السؤال 3-15 / ما ذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علما $Ksp = 1.6 \times 10^{-10}$ وما ذوبانيته بعد اضافة 1 mL من H_2SO_4 تركيزه 10 M الى لتر من المحلول المشبع منه

الحل



$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{++} + SO^{-2}$

S S S

$K_{SP} = [Ba^{++}][SO_4^{-2}]$

$1.6 \times 10^{-10} = S^2$

$S = 1.26 \times 10^{-5}$

$$[H_2SO_4]_2 = \frac{M_1 \times V_1}{V_T}$$

$$[H_2SO_4]_2 = \frac{10\ M \times 0.001L}{1L} = 0.01\ M$$



$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{++} + SO_4^{-2}$

y y y



$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4$

0.01 0.02 0.01

$K_{SP} = [Ba^{++}][SO_4^{-2}]$

$1.6 \times 10^{-10} = y \times 0.01$

$y = 1.6 \times 10^{-8}$ M

س 3 – 17

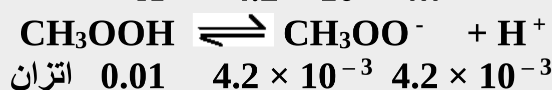
يتأين حامض الخليك المائي ذو التركيز 0.01 M بمقدار 4.2% احسب ثابت تاين الحامض

الحل

$$\text{النسبة المئوية للتاين} = \frac{\text{تركيز المتاين}}{\text{التركيز الاولي}} \times 100\ \%$$

$$4.2 = \frac{X}{0.01} \times 100\ \%$$

$X = 4.2 \times 10^{-4}$ M



$CH_3OOH \rightleftharpoons CH_3OO^- + H^+$

اتزان 0.01 4.2×10^{-3} 4.2×10^{-3}

$$Ka = \frac{[CH_3OO^-][H^+]}{[CH_3OOH]}$$

$$Ka = \frac{4.2 \times 10^{-4} \times 4.2 \times 10^{-4}}{0.01}$$

$Ka = 1.76 \times 10^{-5}$

س 3 – 16 : ما قيمة pH و [OH] لمحاليل الاملاح الاتية :

1– 0.1 M سيانيد الصوديوم NaCN　　2) 0.25 M نترات الامونيوم NH_4NO_3

3) 0.5 M نترات الصوديوم $NaNO_3$　　$K_a\ HCN = 4.9\times10^{-10}$　　$K_{b\ NH_3} = 1.8\times10^{-5}$

$\log1.8 = 0.25$, $\text{Log } 4.9 = 0.69$　　$\log1.41 = 0.15$

1– 0.1M سيانيد الصوديوم NaCN $pH= 1/2[pk_w + pk_a + \log [C]]$ $pH=1/2[14 +9.31 -1] = 11.15$ $pH+pOH=14 \Longrightarrow pOH= 2.85$ $[OH]= 10^{-POH} \Longrightarrow [OH]= 10^{-2.85}$ $[OH]= 10^{-2.85} \times 10^{+3} \times 10^{-3}$ $[OH] = 1.41 \times10^{-3}$ M	2) 0.25 M نترات الامونيوم NH_4NO_3 $pH= 1/2[pk_w – pk_b - \log [C]]$ $pH= 1/2[14 – 4.74 + 0.6] = 4.93$ $pH+pOH=14 \Longrightarrow pOH= 9.07$ $[OH]= 10^{-POH} \Longrightarrow [OH]= 10^{-9.07}$ $[OH]= 10^{-9.07} \times 10^{+10} \times 10^{-10}$ $[OH] = 8.5 \times10^{-10}$ M 3) 0.5M نترات الصوديوم $NaNO_3$ الحل $NaNO_3$ ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة قوية لذلك يعتبر محلوله متعادل أي ان pH = 7

س 3 – 18

احسب كتلة كلورد الامونيوم (M = 53.5 g/mol الواجب اضافتها الى 500mL من محلول 0.15 مولاري امونيا لجعل pH تساوي 9 علما ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}　$\log 1.8= 0.26$

الحل

$pH + pOH = 14 \Longrightarrow pOH = 14 – 9=5$

$$pOH = Pk_b + \log \frac{[Salt]}{[Bace]}$$

$$5 = 4.74 + \log \frac{[Salt]}{[0.15]}$$

$$\log^{-1} 0.26 = \frac{[Salt]}{[0.15]}$$

$$1.8 = \frac{[Salt]}{[0.15]} \Longrightarrow [Salt] = 0.27\ M$$

$m = M\ g/mol \times M\ g/mol \times V_L$

$m_{NH_4Cl} = 0.27 \times 53.5 \times 0.5$

$m_{NH_4Cl} = 7.22$ g

س3 – 19 / احسب الذوبانية المولارية والذوبانية بدلالة g / L لملح Ag_2SO_4

($P_{KSP\ Ag_2SO_4} = 4.92$)　M = 314 g/mol

الحل　أ –ايجاد الذوبانية في الماء النقي

$pK_{SP} = - \log k_{sp}$

$K_{sp} = \log^{-1} - pk_{sp}$

$K_{sp} = \log^{-1} - 4.42$

$K_{sp} = \log^{-1} (- 5 + 0.08)$

$K_{sp} = \log^{-} -5 \times \log^{-} 0.08$

$K_{sp} = 1.2 \times 10^{-5}$

$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^=$

S　　2S　　S

$K_{SP} = [Ag^+]^2 [SO_4^=]$

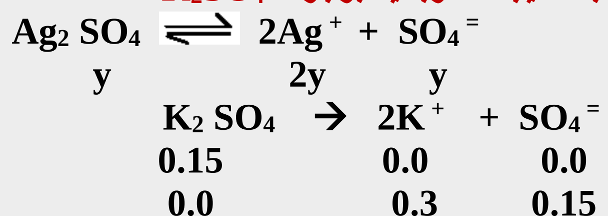
$1.2 \times 10^{-5} = (2S)^2 (S)$

$1.2 \times 10^{-5} = 4S^3$

$3 \times 10^{-6} = S^3$

$S = 1.43 \times 10^{-2}$ M

ب – ايجاد الذوبانية بوجود K_2SO_4



$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + SO_4^=$

y　　2y　　y

$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^=$

0.15　　0.0　　0.0

0.0　　0.3　　0.15

$K_{SP} = [Ag^+]^2[SO_4^=]$

$1.2 \times10^{-5} = (2y)^2 \times 0.15$

$1.2 \times 10^{-5} = y^2 \times 0.6$

$Y^2 = 2 \times 10^{-5}$

$Y = \sqrt{0.2 \times 10^{-4}} = 0.44 \times10^{-2}$ M

س 3 – 20 / ما عدد غرامات Ag_2CrO_4 (M = 332 g/ mol) التي يمكن ان تذوب في 100mL من الماء ؟ علما ان $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$

$0.65 = \sqrt[3]{0.275}$

الحل

$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^=$

X 2X X

$K_{SP} = [Ag^+]^2 [CrO_4^=]$

$1.1 \times 10^{-12} = (2X)^2 (X)$

$1.1 \times 10^{-12} = 4X^3$

$X^3 = 0.275 \times 10^{-12}$

$X = 0.65 \times 10^{-4}$ mol/L

m = M (mol/L) × M (g / mol) × V L

m = $0.65 \times 10^{-4} \times 332 \times 0.1$ L

m = 21.6×10^{-4} g

س 3 – 21 /

ما ذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ يساوي 0.1 M علما $K_{SP\ BaCrO_4} = 1.2 \times 10^{-10}$

الحل

$BaCrO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^=$

X X X

$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$

0.1 0 0

0 0.1 0.2

$K_{SP\ BaCrO_4} = [Ba^{2+}] [CrO_4^=]$

$1.2 \times 10^{-10} = 0.1 \times X$

$X = 1.2 \times 10^{-9}$ M وتمثل ذوبانية الملح بوجدود كلوريد الباريوم

س 3 -22 / كم ستكون قيمة pH المحلول الناتج من مزج 20 mL من 0.2 M NaOH مع 50mL من 0.1 M من CH_3COOH علما ان log4=0.6 $K_{a\ CH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل

n_{NaOH}= 0.2 M × 20 mL = 4 mmol

n_{CH_3COOH} = 0.1 M × 50 mL = 5 mmol

نستنتج وعلى ضوء معادلة التفاعل ان هيدروكسيد الصوديوم يستهلك اولا

$NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

4	5	0	0
-4	-4	+4	+4
0	1	4	

[Salt]= 4/70

[Acid]= 1/70

$$pH = pk_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]}$$

$$pH = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log \frac{4/70}{1/70}$$

pH = 4.74 + 0.6 = 5.34

س 3 – 23 / عند اضافة 25mL من 0.2 M محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH الى 50mL من 0.1 M محلول حامض الخليك ماذا ستكون قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول الناتج ؟

$K_{a\ CH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$

log1.8= 0.25 log66= 1.8

الحل

n_{NaOH}= 0.2 M × 25 mL = 5 mmol

n_{CH_3COOH} = 0.1 M × 50 mL = 5 mmol

نستنتج وعلى ضوء معادلة التفاعل ان كلا المادتين تستهلك من جراء التفاعل

$NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

5	5	0	0
-5	-5	+5	+5
0	0	5	

يلاحظ ان مولات الحامض تساوي عدد مولات القاعدة بمعنى انها تتفاعل كليا لتكوين 5mol من ملح CH_3COONa

$[CH_3COONa]$ = 5 / 70 = 0.066 M

$pH = 1/2[pk_w + pk_a + \log [C]]$

pH= 1/2[14 + 4.74 + log 0.066] = 8.78

س 3 – 24

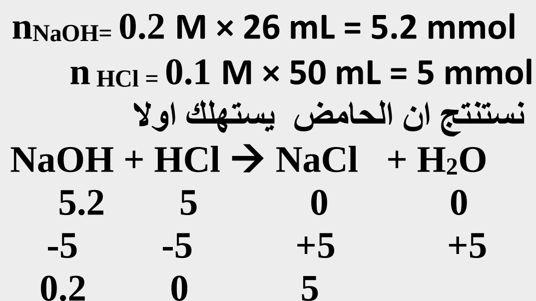
احسب قيمة pH محلول ناتج من مزج 26 mL من 0.2 M من هيدروكسيد الصوديوم مع 50mL من 0.1 Mحامض الهيدروكلوريك   log26= 1.42

الحل

$n_{NaOH} = 0.2\ M \times 26\ mL = 5.2\ mmol$

$n_{HCl} = 0.1\ M \times 50\ mL = 5\ mmol$

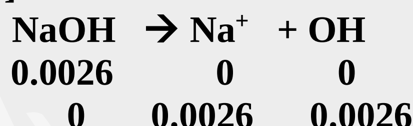
نستنتج ان الحامض يستهلك اولا



$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

NaOH	HCl	NaCl	H_2O
5.2	5	0	0
-5	-5	+5	+5
0.2	0	5	

$[NaOH] = n/V_T = 0.2/76 = 0.0026M$



$NaOH \rightarrow Na^+ + OH$

NaOH	Na^+	OH
0.0026	0	0
0	0.0026	0.0026

$[OH^-] = 0.0026\ M$

$pOH = -\log[OH^-]$

$pOH = -\log[0.0026]$

$pOH = 2.58$

$pH = 14.000 - 2.58 = 11.42$

س 3 – 25

كم هي كتلة KOH (M = 56 g / mol) اللازم اضافتها الى 200mL من الماء لتصبح قيمة pH المحلول الناتج تساوي 11 ؟

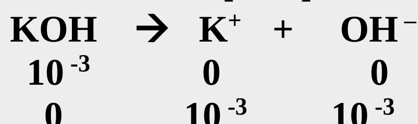
الحل

$pOH = 14 - 11$

$pOH = 3$

$[OH^-] = 10^{-POH}$

$[OH^-] = 10^{-3}\ M$



$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

KOH	K^+	OH^-
10^{-3}	0	0
0	10^{-3}	10^{-3}

$[OH^-] = [KOH] = 10^{-3}\ M$

$m = M \times M \times V_L$

$m_{KOH} = 10^{-3}\ _{mol/L} \times 56\ g/mol \times 0.2\ L$

$m_{KOH} = 0.0112\ g$

س 3 – 26

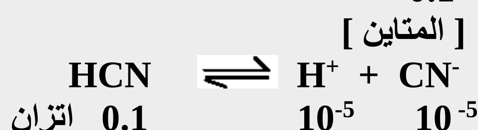
اذا علمت ان النسبة المؤية للتفكك 0.1 M حامض الهيدروسيانيد HCN تساوي 0.01% كم هو ثابت تأين الحامض

الحل

$$\text{النسبة المئوية للتاين} = \frac{[\text{المتاين}]}{[\text{الاصلي}]} \times 100\ \%$$

$$0.01 = \frac{[\text{المتاين}]}{0.1} \times 100$$

$[\text{المتاين}] = 10^{-5}$



$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$

اتزان 0.1 10^{-5} 10^{-5}

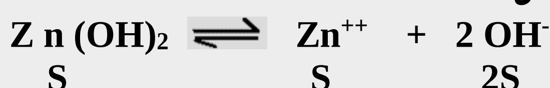
$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 10^{-9}$$

س 3 – 27

احسب الذوبانية المولارية S (التركيز المولاري للايونات الناتجة من تفكك هيدروكسيد الخارصين عند حالة الاتزان) والذوبانية بدلالة g /L لهيدروكسيد الخارصين (M = 99.4g/mol) اذا علمت $K_{SP} = 1.2 \times 10^{-17}$

$\sqrt[3]{3} = 1.44$

الحل



$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2\ OH^-$

S   S   2S

$K_{SP} = [Zn][OH]^2$

$1.2\times0^{-17} = [S][2S]^2$

$1.2\times10^{-17} = 4S^3 \Rightarrow 3\times10^{-18} = S^3$

$S = 1.44\times10^{-6}\ mol/L$

الذوبانية بـ g / L = S × M g/mol

الذوبانية g / L =$1.44\times10^{-6}\ _{mol/L} \times 99.4\ _{g/mol}$

الذوبانية بـ g / L = 143×10^{-6} g/ mol

س 3- 28

احسب قيمة الاس الهيدروجيني لمحلول نتج من تخفيف 1 mL من 13.6 M حامض الهيدروكلوريك الى لتر من الماء.

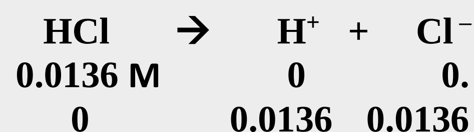
الحل

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$

$13.6 \ mol/L \times 0.001L = M \ mol/L \times 1 \ L$

$$[HCl] = \frac{13.6 \ mol/L \times 0.001}{1L}$$

$[HCl] = 0.0136 \ M$



$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

HCl		H^+	Cl^-
0.0136 M		0	0.
0		0.0136	0.0136

$[H^+] = 0.0136 \ M \Longrightarrow pH = 1.86$

س 3- 29 / ان تركيز Ca^{++} (M = 40 g/ mol) في بلازما الدم يساوي 0.1 g / L فاذا كان التركيز ايون الاوكزالات فيه يساوي 1×10^{-7} M هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ؟ علما ان $pK_{SP} = 8.64$

الحل

$$[Ca^{++}] = \frac{0.1 \ g/L}{40 \ g/mol} = 0.0025 \ M$$

$pK_{SP} = 8.64 \Longrightarrow K_{SP} = 10^{-KSP}$

$K_{SP} = 2.29 \times 10^{-9}$



$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + C_2O_4^{--}$

0.0025 M $\quad 1\times 10^{-7}$

$Q_{sp} = [C_2O_4^{--}][Ca^{++}]$

$Q_{sp} = [1\times 10^{-7}][0.0025]$

$Q_{sp} = 25 \times 10^{-11} =$

$k_{sp} > Q_{sp}$ اذن لا يحصل ترسيب

اسئلة اثرائية في الاتزان الايوني

س1 / احسب $[H^+]$ و $[SO_4^{2-}]$ في محلول 0.2M من حامض الكبريتيك.

س2/ احسب $[OH^-]$ و $[Ba^{2+}]$ في محلول 10 M من $Ba(OH)_2$.

س3 / ما عدد المولات الواجب اذابتها من حامض الهيدروكلوريك في 200 ml من الماء المقطر للحصول على محلول تركيز ايونات الهيدروجين فيه يساوي 0.01 M ؟ (افرض ان الاذابة لاتؤثر على حجم المحلول الاصلي)

س4/ محلول 0.1 M من حامض ضعيف (HA) يتأين بنسبة 1 % احسب ثابت تفككه . ج / 10^{-5}

س5/ احسب التركيز المولاري لمحلول حامض الخليك درجة تفككه المئوية 2 % و $K_a = 2 \times 10^{-5}$

س6 / ما عدد المرات التي يجب فيها تخفيف محلول 0.001M من HCl ليصبح 0.0001M ج / 10

س7/ ما حجم الماء الذي يلزم لإذابة 0.27 g من HCN للحصول على محلول $[H^+]$ فيه 10^{-5} M؟ علماً أن $Ka_{HCN} = 5 \times 10^{-10}$, $M_{HCN} = 27$ g / mol ج / 50 mL

س 8/ اكتب خطوات تأين حامض الكبريتوز في الماء . أي خطوة لها اكبر ثابت تأين ؟ ولماذا ؟

س 9 / كلما يفقد الحامض متعدد البروتون بروتونا فإن حامضيته تقل. علل .

س10 / احسب $[OH^-]$ في محلول حجمه 500 mL يحتوي على 1.7 g أمونيا . $K_b = 2 \times 10^{-5}$
$M_H = 1$ g / mol , $M_N = 14$ g / mol ج / 0.002M

س11/ احسب تركيز ايون الهيدروكسيد المائي في محلول0.05M من الامونيا والنسبة المئوية لتأينها 2 %

س12/ $[H^+]$ في محلول 0.01M من C_6H_5OH يساوي 10^{-6} M احسب درجة تأينه عند تركيز 0.04 M

س13/ احسب تركيز ايون الهيدروكسيد المائي في محلول مخفف من الامونيا النسبة المئوية لتأينها 1 % و $K_b = 10^{-5}$

س14/ حجم معين من محلول مائي 0.2 M من الامونيا و النسبة المئوية لتأينها 1 % احسب النسبة المئوية لتأينها بعد تخفيفها بالماء أربع مرات . ج/ 2%

س15/ احسب $[OH^-]$ و $[H^+]$ في كل من المحاليل الآتية :
أ- 100mL من محلول $Ca(OH)_2$ يحتوي على 2×10^{-3} mole
ب - 100mL محلول يحتوي 0.12 g من حامض الخليك (M= 60g / mol) , $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

س16/ ما عدد مولات البريدين C_5H_5N الواجب إضافتها إلى لتر من الماء لجعل $[H^+] = 10^{-6}$ M
$K_b = 10^{-9}$

س 17 / احسب حجم الماء المقطر الواجب إضافته إلى لتر من محلول يحتوي على CH_3COOH بتركيز 0.1M M للحصول على ضعف قيمة $[OH^-]$ المحلول $K_a = 1 \times 10^{-5}$ ج / 3 L

س18 / اذا كان الاس الهيدروجيني لمحلول مائي يساوي 3 فان تركيز ايونات الهيدروكسيد فيه تساوي .... والمحلول ذو تاثير ....

س 19 / اذيب 0.01 mole من حامض الخليك في 100 mL من الماء فوجد ان اسه الهيدروجيني يساوي 4 احسب درجة تفكك حامض الخليك في محلوله .؟ ج / 0.001

س20 / الدالة الحامضية لمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم بتركيز 0.01 M تساوي ....

س 21/ محلول مائي لحامض ضعيف HA $K_a= 10^{-5}$ وبتركيز 0.4 M كم يجب ان يخفف المحلول بالماء المقطر كي تصبح pH المحلول تساوي 3 ؟ ج / 4

س22 /احسب pH محلول حامض HCN والذي عندما خفف بالماء 100 مرة اصبحت دالته الحامضية تساوي 4 ج / 3

س23 / محلول مائي مخفف فيه تركيز ايونات الهيدروجين المائية = 0.002M احسب PH المحلول

س24 / ما وزن حامض النتروز HNO_3 اللازم اذابته في ربع لتر من الماء النقي للحصول على محلول اسه الهيدروكسيدي يساوي 11 ، $k_a = 6 \times 10^{-5}$ ج / 0.188 g

س25 / احسب pH المحلولين الاتيين
أ – محلول فيه $[H^+]$ تساوي اربع اضعاف تركيز ايونات الهيدروجين في الماء المقطر ج / 6.4
ب – محلول مائي مخفف من البريدين بتركيز 0.01M ودرجة تأينه 2% ج / 10.3

س26 / محلول مائي دالته الحامضية تساوي 3.76 فما قيمة تركيز ايونات الهيدروجين . $\log^{-1} 0.24=1.7$

س27 / pH محلول 0.04 M من K_2SO_4 يساوي .... (4 , 14 , 7)
س/ ان $[H^+]$ في محلول 0.1 M من $NaNO_3$ = ... وفي محلول 0.1M من NaOH =.........

س28 / محلول $NaNO_3$ ذو تأثير ....ومحلول $NaNO_2$ ذو تأثير .... (ج / متعادل , قاعدي)

س 29 : أي من المحلولين اسه الهيدروجيني اكبر 0.05 M من CH_3COONa ام 0.05 M من $NaNO_3$ ولماذا ؟

س30 / ما عدد غرامات خلات الصوديوم CH_3COONa (M = 82 g / mol) الواجب إذابتها في 500mL من الماء النقي لنحصل على أس هيدروجيني يساوي 8 , $K_a = 10^{-5}$ ج / 0.041 g

س31/ إذا كانت pH محلول 0.2 M من خلات الصوديوم = 9 فإن pH محلول 0.05 M من حامض الخليك تساوي .... ج/ 3

س32/ لتر من حامض الخليك بتركيز 0.2 M ودرجة التفكك المئوية 1 % ولتر من خلات البوتاسيوم بتركيز 0.2 M احسب pH لكل محلول , ج / 2.7 , 9

س33/ ما [OH^-] في محلول 0.1 مولاري من KF ‏ $K_a = 6.4 \times 10^{-4}$ ؟ ج / 125×10^{-8}

س34 / إناء فيه محلول لحامض ضعيف HA دالته الحامضية = 3 وإناء أخر فيه محلول لأحد أملاح الحامض الضعيف دالته الحامضية = 9 فإذا علمت أن تركيزي المحلولين متساويان فاحسب تركيز كل من الحامض والملح , ثم احسب (K_a) الحامض ج / 0.1 M , $K_a = 10^{-5}$

س35/ وجد أن 0.02M من HCN يتأين بدرجة 0.0001 فما وزن KCN ‏(M = 49 g / mol)اللازم إذابته في نصف لتر من الماء للحصول على محلول دالته الحامضية = 11 ج / 0.49

س36/ أضيف 300mL من محلول يحتوي على 0.64 mole من بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa إلى 700mL من الماء النقي فتغيرت pH الماء بمقدار وحدتين جد ثابت تفكك حامض البنزويك C_6H_5COOH ج / 6.4×10^{-5}

س37 / أضيفت مولات معينة من الملح MA إلى لتر من الماء النقي فتغيرت pH الماء بمقدار وحدتين , وعند إضافة مولات مماثلة من حامض HCl إلى المحلول و بعد توقف التفاعل وجد أن pH المحلول قد تغيرت بمقدار 6 وحدات , احسب ثابت تحلل الملح . ج/ 10^{-9}

س38 / خمّن ومن دون استخدام الحسابات أي من المحلولين أسه الهيدروجيني أكبر : NaCN 0.2M أم NH_4Cl 0.2M ؟ ولماذا ؟ ج/ NaCN 0.2M أسه الهيدروجيني أكبر كونه ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية .

س39/ أضيف 0.025mole من البريدين إلى ربع لتر من الماء النقي فتغيرت pH الماء بمقدار وحدتين , أحسب pH المحلول الناتج من إضافة 0.4mole من كلوريد البريدين إلى لتر واحد من الماء ج / 2.7

س40 أ/ ما قيمة pH محلول 0.17 M من كلوريد الامونيوم NH_4Cl , $K_{bNH_3} = 1.7 \times 10^{-5}$ ج / 5

س 40 ب : ما عدد مولات نترات الامونيوم الواجب اذابتها في الماء المقطر لتحضير محلول حجمه نصف لتر واسه الهيدروجيني = 5.3 $K_{bNH_3} = 2 \times 10^{-5}$ $\log^{-1} 0.7 = 5$ ج / 0.025

س41/ محلول ملحي بتركيز 0.1 مولاري و دالته القاعدية = 5 ما عدد مولات الالكتريليت الضعيف المشتق منه الملح والتي يجب إضافتها إلى لتر من الماء حتى تصبح pH الالكتروليت الضعيف = 3 ج/ 0.1

س42 / محلول للامونيا بتركيز 0.1 M و pH له = 11 احسب [OH^-] لمحلول حجمه 200mL يحتوي على 0.02mole من NH_4Cl

س 43 / أُعطي لكيميائي اربعة محاليل بتراكيز متساوية وعلى النحو الاتي :
اولا / محلول من كلوريد الامونيوم ودالته الحامضية = 5
ثانيا / محلول من خلات البوتاسيوم ودالته الحامضية = 9
ثالثا / محلول من الامونيا ودالته الحامضية = 11
رابعا / محلول من حامض الخليك
وطلب منه حساب الدالة الحامضية لمحلول حامض الخليك . فكم وجدها ؟ ج / 3

س 44 / محلول مائي مخفف من 0.2 M خلات الصوديوم حجمه 200 mL تم تبخير المحلول وبعد مدة معينة اصبح حجم المحلول 100 mL احسب التغير في الدالة الحامضية للمحلول . ج / 0.15

س45 / اضيف 0.1 mol من سيانيد البوتاسيوم إلى نصف لتر من محلول حامض HCN فأصبح الأس الهيدروكسيدي للمحلول بعد الإضافة = 4.7 أحسب $[H^+]$ المحلول قبل إضافة KCN
$K_{a\,HCN} = 5 \times 10^{-10}$ log 5 = 0.7 ج / 10^{-5} M

س46/ ما عدد مولات NH_4Cl الصلب الواجب إضافتها إلى لتر من محلول 0.01 M من الامونيا للحصول على محلول منظم يحافظ على أس هيدروجيني قيمته 8.25 $pK_b = 4.75$ ج/ 0.1 mol

س47/ احسب قيمة pH محلول 0.1 M من الفينول C_6H_5OH قبل وبعد إضافة 0.1mol من فينولات الصوديوم C_6H_5ONa إلى لتر منه , ثم ناقش النتيجة $K_{a\,C6H5OH} = 10^{-9}$

س48/ لتر من محلول الامونيا بتركيز 0.05 M والنسبة المئوية لتأين الامونيا 2% , ما عدد مولات كلوريد الامونيوم NH_4Cl والتي يلزم إذابتها في لتر من الماء لكي تكون الدالة الحامضية للمحلول الناتج تساوي 6 ج / 0.002

س49/ حضر لتر من محلول الامونيا فوجد أن دالته الحامضية = 11 والنسبة المئوية لتأينها = 2% ما عدد المولات من كلوريد الامونيوم التي يلزم إذابتها فيه لكي تزداد دالتها القاعدية بمقدار 0.7 وحدة ج/ 0.005

س50/ لتر من حامض الخليك بتركيز 0.2M ودرجة تفككه المئوية 1 % ولتر من خلات البوتاسيوم بتركيز 0.2 M احسب الدالة الحامضية لكل محلول , log 2= 0.3 ج/ 2.7 , 9

س51 / احسب pH للمحلول الناتج من إضافة نصف لتر من خلات البوتاسيوم تركيز ايون الهيدروجين فيه 1×10^{-9} M إلى نصف لتر من محلول 0.1 M حامض الخليك , $K_a = 10^{-5}$ ج / 5

س52/ لتر من 0.1M من حامض ألخليك أذيب فيه وزن معين من خلات الصوديوم فوجد أن التركيز الكلي لايونات الخلات يساوي 0.8 M احسب pH للمحلول الناتج $K_a = 10^{-5}$ log8 = 0.9 ج/ 5.9

س53/ أضيف 200 mL من 0.05M من سيانيد البوتاسيوم KCN pH له = 11 إلى 300 mL من0.1 M حامض HCN ما قيمة pH المحلول الناتج log5 = 0.7 log3= 0.5 ج/ 8.8

س54// أضيف 0.02 molمن NH_4Cl إلى نصف لتر من محلول الامونيا فأصبحت الدالة الحامضية للمحلول الناتج = 4 احسب الدالة الحامضية لمحلول الامونيا قبل الإضافة log2 = 0.3 ج/ 8.3

س55// ما وزن KCN الواجب إذابته في لتر من محلول HCN لتتغير pH من 4 إلى 6
كتلة المول الواحد من KCN = (32 g/ mol) ج / 0.32

س56 / محلول حجمه 100 mL يحتوي على حامض ضعيف وملحه المشتق منه تركيز الملح فيه 5 أمثال تركيز الحامض ويتأين الحامض فيه بدرجة 0.001 احسب عدد مولات الملح في هذا المحلول ,
$K_a = 5\times10^{-4}$ log 5 = 0.7 ج / 0.05

س57 / أضيفت كمية من ملح مشتق من حامض ضعيف إلى لتر من محلول الحامض الضعيف المشتق منه ذلك الملح تركيزه 0.05 M فتغيرت درجة تفكك الحامض الضعيف من 0.02 إلى 0.0002 ما عدد المليلترات التي يلزم إضافتها من NaOH بتركيز 10 M لكي تتغير دالته الحامضية بمقدار 0.3 ؟
log 2 = 0.3 الجواب / 2 mL

تلميح : درجة التأين قبل الاضافة تفيدنا في ايجاد ثابت تاين الحامض . درجة التأين الثانية بعد الاضافة تفيد في ايجاد المتأين من الحامض بوجود الملح

س 58/ ماهو حجم محلول منظم يحتوي 0.1 M من حامض الخليك و0.2 M من خلات الصوديوم الذي يفترض على كيميائي اخذه كي تتغير دالته الحامضية بمقدار 0.3 عند اضافة مليلتراً واحداً من NaOH بتركيز1M ؟ $K_{a\ CH3COOH} = 2 \times 10^{-5}$ الجواب / 25 mL

س 59 :
ا / بيّن كيف يمكن تقليل قاعدية محلول البريدين C_5H_5N ؟
ب / بيّن ما يحدث عند إضافة نترات مثيل الامونيوم $CH_3NH_3NO_3$ إلى 1- الماء المقطر 2- مثيل أمين ؟
جـ / الحامض القرين للانيلين $C_6H_5NH_2$ هو .... (ج / $C_6H_5NH_3^+$)
د / عمل المحلول المنظم يستند على قاعدة .... وبتأثير الايون .... (لو ـ شاتيليه , المشترك)
هـ / عند اضافة KCN الى محلول HCN فان درجة تفكك HCN سوف ...... والحامضية ....والدالة الحامضية ....

س 60 : محلول منظم حجمه لتر يحتوي على مولات متساوية من كل من حامض الخليك و خلات البوتاسيوم أضيف إليه مليلتراً واحداً من حامض الهيدروكلوريك فوجد أن تركيز حامض الخليك يساوي 0.1M وتركيز الملح يساوي 0.08 M , جـــد : أ - التغير في قيمة الدالة الحامضية للمحلول بعد إضافة حامض HCl ب - تركيز محلول حامض HCl قبل إضافته للمحلول المنظم log 8 = 0.9
ج / أ - التغير في P^H = - 1 ب - 10 M

س 61 / لترمن محلول منظم يحتوي 0.02 mol من كل من الانلين $C_6H_5NH_2$ وكلوريدالانلينيوم $C_6H_5NH_3Cl$ P^H له = 4.74 احسب P^H المحلول بعد إضافة 1 mL من حامض HCl بتركيز 10 M
log 3 = 0.5 ج / 4.24

س62 / حجم معين من محلول يحتوي على 0.1 M من حامض HCN و0.2 M من KCN وتركيز أيونات H^+ فيه = 10^{-5} , أضيف إليه كمية من حامض HCl فوجد أن نسبة [KCN] إلى [HCN] بعد إضافة HCl قد انخفضت إلى ربع ما كانت عليه أصلا . جد pH المحلول بعد إضافة HCl . ج / 4.4

س 63 / لتر من محلول يحتوي0.1 mol حامض الخليك درجة تأينه 0.01 أضيف إليه كمية من مولات معينة من خلات الصوديوم فأصبحت قيمة P^H المحلول الناتج 5.3 احسب قيمة pH الناتج بعد إضافة 0.05 mol من KOH إليه علما أن log2 = 0.3 , log 5 = 0.7 ج / 5.7

س64/ محلول منظم حجمه لتر وقيمة pH له = 4.5 يحتوي 0.01 mol من حامض ضعيف وعدد معين من مولات ملحه المشتق منه ما عدد المليلترات الواجب إضافتها من حامض HCl بتركيز 10 M لكي تتغير قيمة الدالة الحامضية بمقدار 0.5 $K_a = 10^{-4}$ log 3 = 0.5 ج/ 1 mL

س 65/ محلول حجمه نصف لتر يحتوي على 0.1 mol من الامونيا أضيف إليه كمية من ملح كلوريد الامونيوم فأصبحت درجة تأين الامونيا 5×10^{-5} ما عدد مولات $Ba(OH)_2$ الواجب إضافتها لكي تصبح pH المحلول 9.3 علماً أن ثابت التحلل المائي لأيون الأمونيوم = 5×10^{-10} ج / 0.025
س 66 / محلول بفر حجمه لتر يتكون من HCN و KCN فيه نسبة تركيز KCN إلى تركيز HCN هي 3 إلى 1أضيف إليه 0.1 mol من H_2SO_4 فتغيرت pH المحلول بمقدار 0.2 احسب تركيز HCN قبل وبعد إضافة حامض الكبريتيك . log 3 = 0.5 log2 = 0.3 ج / 0.6 , 0.8

س67/ ذوبانية يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ = 0.25g/ L , (M = 500 g / mol) احسب ذوبانيتها في محلول 0.1 M من يودات الصوديوم $NaIO_3$ ج / 25×10^{-6} g / mol

س68/ جد ذوبانية كبريتات الباريوم المولارية بعد إضافة 1mL من حامض الكبريتيك تركيزه 10 M إلى لتر واحد من محلولها المائي المشبع $K_{SP\ BaSO_4} = 10^{-10}$ ج / 10^{-8}

س69 / احسب الذوبانية المولارية لـ CaF_2 في محلول مائي مشبع من المادة , إذا علمت أن ذوبانيتها المولارية في محلول من NaF تركيز H^+ فيه 8×10^{-9} M تساوي 32×10^{-10} M
$K_{a\ HF} = 6.4\times 10^{-4}$ ج/ 2×10^{-4}

س70/ ما عدد غرامات كبريتات الرصاص $PbSO_4$ (M= 303g/mol) اللازمة لإشباع لتر من الماء المقطر , إذا علمت أن ذوبانيتها في لتر من محلول حامض الكبريتيك دالته الحامضية = 1.7 هي 0.01 من ذوبانيتها في الماء المقطر ج/ 0.03

س 71/ ذوبانية $PbSO_4$ في الماء النقي =M 10^{-4} , بين كم مليلتر من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M يجب إضافتها إلى لتر من محلولها المشبع لجعل ذوبانيتها تساويM 10^{-6}؟ ج / 1 mL

س72/ إذا علمت أن $[Pb^{2+}]$ في محلول مائي مشبع من يود يد الرصاص = M 10^{-3}, ما عدد مولات KI اللازم إضافتها إلى لتر من محلول PbI_2 لخفض تركيز $[Pb^{2+}]$ إلى M 10^{-5} ؟ ج / 0.02

س73/ ما مقدار قابلية ذوبان $BaSO_4$ في :
1 - محلول مائي مشبع من المادة ؟
2 - محلول ناتج من إضافة 1 mL من H_2SO_4 بتركيز10Mإلى لتر من المحلول السابق ؟ ثم احسب قيمة PH المحلول بعد إضافة الحامض , $K_{SP\ BaSO_4} = 10^{-10}$ ج / 10^{-5} , 10^{-8} , 1.7

س74/ جد عدد مولات حامض الكبريتيك H_2SO_4 اللازم إضافتها إلى لتر من محلول مشبع من كبريتات الرصاص $PbSO_4$ من اجل خفض قابلية الذوبان الأخيرة من 10^{-4} Mإلى M 10^{-6}

س 75 / أضيف 0.002mol من فلوريد الصوديوم NaF إلى لتر من محلول مائي مشبع من CaF_2 فانخفضت ذوبانيتها إلى 1% من ذوبانيتها بالماء النقي , احسب K_{SP} CaF_2

س 76/ أضيف0.02mol من KI إلى لتر من محلول مائي مشبع من PbI_2 فوجد ان النسبة الذوبانية تساوي 100 احسب ثابت حاصل الذوبان , ج / 4x 10^{-9}

س77 / إذا علمت أن تركيز Pb^{++} لـ $PbSO_4$ في محلول 0.01 M منH_2SO_4 تساوي 10^{-6} M احسب ذوبانية $PbSO_4$ في محلولها المائي المشبع . ج / 10^{-4}

س78/ ذوبانية $PbSO_4$ في الماء = M 10^{-4} و أصبحت M 2×10^{-6} بعد إضافة 1mL منH_2SO_4 إلى لتر من محلوله المشبع إحسب pH الحامض قبل و بعد الإضافة . ج / 2 , 1 -
س79/ محلول يحتوي على 4 M من كلوريد الامونيوم و 0.2M من الامونيا احسب أدنى تركيز من ايونات Fe^{+2} يلزم لترسيب هيدروكسيد الحديد $K_{B\ NH_3} = 2\times 10^{-5}$, $K_{SP\ Fe(OH)_2} = 1.6\times 10^{-14}$
log 2 = 0.3 ج / 0.016

س 80/ إحسب أقل تركيز لهيدروكسيد الصوديوم NaOH يلزم لترسيب هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ من محلولها المائي المشبع , $K_{SP} = 4\times 10^{-15}$

س81 / إذا علمت أن ذوبانية $PbSO_4$ المولارية في محلول 0.01 M من Na_2SO_4 تنخفض بمقدار 100 مرة عن ذوبانيتها في محلولها المائي المشبع احسب الذوبانية لـ $PbSO_4$ في الحالتين موضحا سبب الاختلاف .

س 82 : احسب اعلى تركيز من ايون $SO_4^{=}$ يلزم اضافته الى محلول $BaCl_2$ بتركيز 0.01 M لمنع ترسيب كبريتات الباريوم $BaSO_4$. اذا علمت ان ذوبانية $BaSO_4$ في محلولها المائي المنشبع تساوي 10^{-5} M

س 83 : تم مزج 200 mL من محلول 0.004 M من كلوريد الباريوم $BaCl_2$ مع 600 mL من محلول 0.008 M من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 بين هل يحصل ترسيب كبريتات الباريوم $BaSO_4$. اذا علما ان $K_{SP\ BaSO_4} = 1\times 10^{-10}$ ج / يحصل ترسيب

س 84/احسب ذوبانية CaF_2 في HCl 0.05 M $K_{SP\ CaF_2} = 3.34\times10^{-11}$, K_a HF $= 6.8\times10^{-4}$
ج / 3.55×10^{-3} ³

س85 / كم يجب أن يكون عدد مولات NaOH التي تضاف إلى لتر من 0.3 M من NH_4Cl لكي تصبح الدالة الحامضية للمحلول المنظم الناتج = 8.7 $K_b\ NH_3 = 1 \times 10^{-5}$ ج / 0.1

س86/ محلول مائي يحتوي 0.1 M من الامونيا و 0.01 M من هيدروكسيد البوتاسيوم والنسبة المئوية لتفكك الامونيا فيه 0.178 % إحسب ثابت تفكك الامونيا ج / 1.78×10^{-5}

س 87 / لتر من محلول KCN بتركيز 0.1 M اضيف اليه 0.6 mol من حامض HCl احسب درجة تأين حامض HCN في المحلول $K_{a\ HCN} = 5 \times10^{-10}$ ج / 1×10^{-9}

س88 / احسب عدد مولات حامض الكروميك H_2CrO_4 اللازم إضافتها إلى لتر من محلول 0.3 M سيانيد البوتاسيوم KCN لتحضير محلول منظم دالته القاعدية = 5 $K_{a\ HCN} = 5 \times 10^{-10}$



$H_2CO_4 + 2KCN \rightarrow 2HCN + K_2CrO_4$ ج/ 0.1

س89 : حُضّر محلول من مزج 150mL من 0.1 M نترات المغنسيوم $Mg(NO_3)_2$ و 250mL من 0.1 M NaF هل يحصل ترسيب MgF_2 ($K_{SP\ MgF_2} = 6.4 \times10^{-9}$)

س 90 :ما أعلى تركيز لآيون Mg^{+2} والتي يمتنع عنده ترسب $Mg(OH)_2$ من محلول يحتوي على 0.1 M من كل من الامونيا وكلوريد الامونيوم , $K_{sp}= 10^{-11}$, $K_b= 0.00001$ ج / 0.1

س 91 : لتر من محلول يحتوي على 0.1 mol مول من كل من أيونات Ba^{+2} و Sr^{+2} أضيفت أليه كمية من Na_2SO_4 الصلب أحسب النسبة المئوية لـ Ba^{+2} المتبقي بالمحلول لحظة بدأ $SrSO_4$ بالترسيب ,
$Ksp_{\ SrSO_4} = 4 \times10^{7}$ $Ksp_{\ BaSO_4}= 10^{-10}$

س 92 : مزج كيميائي حجما معينا من محلول 0.15 M حامض الخليك مع حجم معين اخر من NaOH بتركيز 0.1 M للحصول على محلول منظم حجمه لتر ودالته الحامضية تساوي 4.5 فما حجمي المحلولين قبل مزجهما $pK_a = 4.74$ $\log^{-1}(-0.24) = 0.57$ ج / 649 , 351

س 93 : محلول منظم حجمه لتر يتكون من HCN و KCN فيه نسبة تركيزKCN إلى تركيز HCN هي 3 إلى 1 أضيف إليه 0.1 مول من H_2SO_4 فاصبحت pH المحلول 9.3 احسب تركيز HCN قبل إضافة حامض الكبريتيك . pKa = 9.3 ج / 0.2

س 94 : محلول لحامض HCl قسم الى نصفين سحب من النصف الاول 100 mL واضيف للاناء 100mL ماء مقطر فاصبح تركيزه 0.8 M بينما النصف الثاني سحب منه 200mL و اضيف للاناء 200 mL ماء مقطر فاصبح تركيزه 0.6 M فكم مول من الامونيا تضاف للمحلول الاصلي للحصول على محلول له pH=8
$K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$

س 95 / اضيف 10 mL من محلول $CH_3NH_3NO_3$ يحتوي اللتر الواحد منه على 0.1 mole من المادة الى حجم معين من الماء النقي فتغيرت قيمة pOH الماء بمقدار وحدة واحدة , اضيف المحلول الناتج الى mL 50من محلول مثيل امين تركيزه 1 M ودالته الحامضية 12 , ثم اضيف اليه 100 mLمن محلول حُضّر من مزج 0.004 moleمن كل من حامض الكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم . هل يستطيع المحلول الناتج ان يُرسب هيدروكسيد المغنسيوم Mg(OH)2 اذا تواجدت فيه ايونات المغنسيوم بتركيز 0.001 M
$K_{SP\ Mg(OH)_2} = 1 \times 10^{-12}$ ج/ يحصل الترسيب

س 96/ يكون المحلول المائي حامضيا اذاكانت ($[OH^-] = [H^+]$) , ($[OH^-] > [H^+]$) , ($[OH^-] < [H^+]$)

س97 / يكون المحلول المائي قاعديا اذاكانت ($[OH^-] = [H^+]$) , ($[OH^-] > [H^+]$) , ($[OH^-] < [H^+]$)

س 98 : إن تركيز أيون الخلات أقل من تركيز أيون البوتاسيوم في محلول خلات البوتاسيوم , علل

س99 / كم يجب أن يكون عدد غرامات KOH (M = 56g/ mol) الذائبة في محلول $Mg(OH)_2$ دالته الحامضية = 11 لكي يصبح $[Mg^{2+}] = 5 \times 10^{-8}$ مولاري ؟ ج / 5.6

إذا تم العقل نقص الكلام



2020

الفصل الرابع

تفاعلات التأكسد والاختزال
و
الكيمياء الكهربائية

الفرع الاحيائي

يتضمن المواضيع الاتية:

1-4: المقدمة

تهتم الكيمياء الكهربائية بالتحولات بين الطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية .حيث تحصل بعض التفاعلات الكيميائية نتيجة امرارتيار كهربائي . كما ان بعض التفاعلات الكيميائية تؤدي الى نشوء تيار كهربائي . فالنضائد والبطاريات مثال جيد لاستخدام التفاعلات الكيميائية على توليد الطاقة الكهربائية . كما ان عمليات الطلاء وتنقية الفلزات مثالا اخر لاستخدام الطاقة الكهربائية لانجاز تلك العمليات . إن العمليات الكهروكيميائية هي تفاعلات تأكسد واختزال .

2-4:أعداد التأكسد (حالات التأكسد) :

هي أعداد موجبة او سالبة او صفر تكتب فوق رمز العنصر أو الجذر المشترك في تفاعلات التأكسد والاختزال و تمثل عدد الالكترونات التي تفقدها او تكتسبها الذرة وبدلالتها يمكننا وصف تفاعلات التأكسد والاختزال .

القواعد المستخدمة لحساب أعداد التأكسد .

1 : عدد التأكسد لاي عنصر غير متحد يساوي صفر مثل P_4 , O_2 , Na الخ ...

2 – عدد التأكسد للايون احادي الذرة يساوي الشحنة على الايون مثل Fe^{2+} فان عدد التاكسد له = +2

3 - عدد التأكسد للهيدروجين = + 1 عدا الهيدريدات مثل NaH فيأخذ - 1

4 - عدد التأكسد للاوكسجين = - 2 عدا البيروكسيدات مثل H_2O_2 فيأخذ - 1

5 – عدد التأكسد لعناصر الزمرة الاولى هو +1 وللثانية هو 2 + وللزمرة الثالثة هو 3 +

6 - عدد التأكسد لعناصر الزمرة السابعة (الهالوجينات) = 1 -

القواعد المستخدمة لايجاد عدد التأكسد لعناصر اخرى غير التي ذكرت اعلاه

القاعدة الاولى : مجموع أعداد التأكسد للذرات في مركب متعادل = صفر

القاعدة الثانية : مجموع أعداد التأكسد للذرات في ايون متعدد الذرات = عدد الشحنات التي يحملها الايون

مثال 4 - 1

حدد اعداد تأكسد العناصر في المركبات والايونات والذرات الاتية SO_2 ,KCl , Mg^{2+}, PO_4^{3-} , BaO ,F_2

الحل

F_2 2F= 2×0 = 0	BaO O = -2 Ba+(- 2) =0 Ba = +2	PO_4^{3-} O = -2 P+4×-2= -3 P= +5	Mg^{2+} = +2	KCl K = +1 Cl = -1	SO_2 O = -2 S +2× -2= 0 S = +4

تمرين 4 – 1 : اكتب عدد تأكسد العناصر التي تحتها خط في المركبات والايونات الاتية

$H\underline{P}O_4^{2-}$ = (+1) + P + [4 × (- 2)] = - 2 P = + 5

$H_2\underline{C}O_3$ [2 × (+ 1)] + C + [3 × (- 2)] = 0 C = + 4

$Na\underline{I}O_3$ (+ 1) + I + [3 × (- 2) = 0 I = + 5

$K_2\underline{S}O_4$ [2 × (+ 1)] + S + [4 × (- 2)] = 0 S = + 6

$\underline{Mn}O_4^-$ Mn + [4 × (- 2)] = - 1 Mn = + 7

$K_2\underline{Cr}O_4$ [2 × (+ 1)] + Cr + [4 × (- 2)] = 0 Cr = + 6

3-4: تفاعلات التأكسد والاختزال

التأكسد :
عبارة عن تغير كيميائي تفقد فيه الذرة او مجموعة من الذرات الالكترونات ويصحبه زيادة في عدد تأكسد العنصر

الاختزال :
عبارة عن تغير كيميائي تكتسب فيه الذرة او مجموعة من الذرات الالكترونات ويصحبه نقصان في عدد تأكسد العنصر .

تفاعلات التأكسد و الاختـــزال :

هي تفاعلات كيميائية تنتقل فيها الالكترونات من مادة إلى أخرى . وتحدث عندما يتوفر عنصران يختلفان في أستعدادهما لفقدان واكتساب الالكترونات حيث تنتقل الالكترونات من العنصر ذات الميل الأعلى لفقدان الالكترونات ويدعى العامل المختزل إلى العنصر ذات الميل الاوطأ ويدعى العامل المؤكسد فيتأكسد الأول ويختزل الثاني .

مثال للتوضيح : حدد العنصر الذي يعاني تاكسدا والعنصر الذي يعاني اختزالا مع كتابة نصفي التفاعل للتأكسد والاختزال ولماذا يسمى تفاعل تاكسد واختزال $Cr^{2+} + Co^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Co^{2+}$ ؟

الحل

لو اخذنا حالة الكروم نلاحظ ان ايون Cr^{2+} تحول الى ايون Cr^{3+} نتيجة فقده الكترونا واحدا اذن يعاني تأكسدا عند تفاعله مع ايون Co^{3+} ويسمى نصف تفاعل (تأكسد) كما موضح في المعادلة


$$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 1\ e$$

لو أخذنا حالة الكوبلت نلاحظ ان ايون Co^{3+} تحول الى ايون Co^{2+} نتيجة اكتسابه الكترونا واحدا اذن يعاني اختزالا عند تفاعله مع ايون Cr^{2+} ويسمى نصف تفاعل (اختزال) كما موضح في المعادلة.


$$Co^{3+} + 1\ e^{-} \rightarrow Co^{2+}$$

ولو جمعنا معادلتي التاكسد و الاختزال بعد ان نجعل عدد الالكترونات المفقودة والمكتسبة متساوية نحصل على التفاعل العام


$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 1\ e^{-}$ نصف تفاعل (تأكسد)


$Co^{3+} + 1\ e^{-} \rightarrow Co^{2+}$ نصف تفاعل(اختزال)

بالجمع


$$Cr^{2+} + Co^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Co^{2+}$$

الكروم زاد عدد تأكسده والعملية تسمى تأكسدا بينما قل عدد تأكسد الكوبلت والعملية تسمى اختزالا اذن يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال .

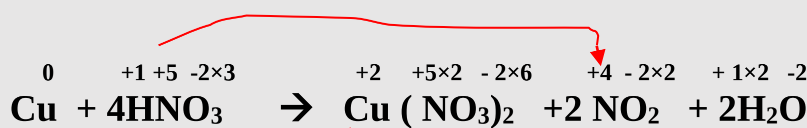
مثال أخر / حدّد العنصر الذي يعاني تأكسدا والعنصر الذي يعاني اختزالا في التفاعل الاتي


$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 2H_2O$$

الحل

لتبسيط المسألة نضع فوق كل عنصراو جذر ايوني حالته التاكسدية (بغض النظرعن موازنة المعادلة) وعلى ضوء القواعد انفة الذكر كما موضح ادناه .

نقص عدد تاكسد النتروجين من (5 + الى 4 +) يعاني اختزالا



زاد عدد تاكسد النحاس من (صفر الى 2 +) يعاني تاكسدا


$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^{-}$ نصف تفاعل (تأكسد)


$N^{5+} + 1e^{-} \rightarrow N^{4+}$ نصف تفاعل (اختزال)

اما عنصري الهيدروجين والاوكسجين فلم تتغير اعداد تأكسدهما في التفاعل

على ضوء ذلك يمكننا ان نستنتج ما يأتي :-

1 – لا يمكن ان تحدث عملية تأكسد من دون عملية اختزال مرافقة لها .
2 – عدد الالكترونات المفقودة في عملية التأكسد تساوي عدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال .
3 – يمكن الحصول على التفاعل العام من خلال جمع معادلتي (تفاعلي) التأكسد و الاختزال بعد حذف الالكترونات المفقودة والمكتسبة .
4 – معرفة أعداد التأكسد تساعدنا في الحكم على أي تفاعل فيما اذا كان تفاعل اكسدة واختزال ام لا من خلال متابعة أعداد التأكسد للعناصر المشمولة في التفاعل .

مثال 2-4

حدد التفاعلات التي تعاني تاكسد وتلك التي تعاني اختزال مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال

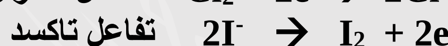

1) $Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$

الكلور قل عدد تأكسده اذن يعاني اختزالا


$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$

اليود زاد عدد تاكسده اذن يعاني تاكسدا


تفاعل اختزال $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$


تفاعل تاكسد $2I^- \rightarrow I_2 + 2e$


جمع

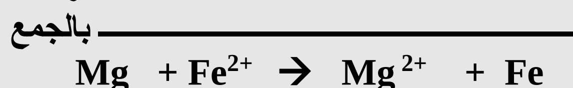
$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$


2) $Mg + Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Fe$

المغنسيوم زاد عدد تأكسده اذن يعاني تاكسدا , بينما الحديد قل عدد تأكسده اذن يعاني اختزالا .


تفاعل تاكسد $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$

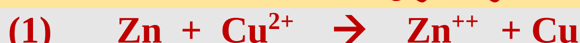

تفاعل اختزال $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$


بالجمع

$Mg + Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Fe$

تمرين 4 – 2

حدد الذرات التي تعاني تأكسدا وتلك التي تعاني اختزالا في التفاعلات الاتية مع كتابة انصاف التفاعل للتأكسد والاختزال


(1) $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{++} + Cu$

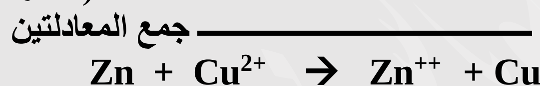
الحل


$\overset{0}{Zn} + \overset{+2}{Cu^{2+}} \rightarrow \overset{2+}{Zn^{++}} + \overset{0}{Cu}$

الخارصين زاد عدد تأكسده من صفر الى +2 اذن يعاني تأكسدا و النحاس قل عدد تأكسده من +2 الى صفر اذن يعاني اختزالا وعليه يسمى التفاعل تفاعل تأكسد واختزال


نصف تفاعل (تأكسد) $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$


نصف تفاعل (اختزال) $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$


جمع المعادلتين

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{++} + Cu$

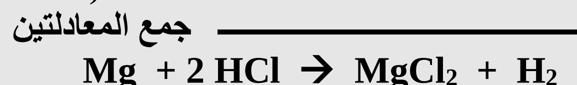

(2) $Mg + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$


$\overset{0}{Mg} + 2\,H\overset{+1\ -1}{Cl} \rightarrow \overset{+2\ \ -1\times2}{MgCl_2} + \overset{0}{H_2}$

المغنسيوم زاد عدد تأكسده من صفر الى +2 اذن يعاني تأكسدا والهيدروجين قل عدد تأكسده من +1 الى صفر اذن يعاني اختزالا وعليه يسمى التفاعل تفاعل تأكسد واختزال


نصف تفاعل (تأكسد) $Mg \rightarrow Mg^{++} + 2\,e^-$


نصف تفاعل (اختزال) $2H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$


جمع المعادلتين

$Mg + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$

4-4: العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة

العامل المختزل :

هو مادة لها القدرة على اختزال مادة اخرى وتعاني تأكسدا نتيجة فقدانها الالكترونات ويزداد عدد تاكسدها خلال تفاعل التأكسد والاختزال .

العامل المؤكسد :

هو مادة لها القدرة على اكسدة مادة اخرى وتعاني اختزالا نتيجة اكتسابها الالكترونات ويقل عدد تاكسدها خلال تفاعل التأكسد والاختزال.

كيفية تحديد العامل المؤكسد والعامل المختزل

1 – اكتب فوق كل عنصر مشترك في المعادلة عدد تأكسده .

2 – اكتب معادلة نصف تفاعل التأكسد، فالعنصر الذي يعاني تأكسدا يعتبر عامل مختزل .

3 – اكتب معادلة نصف تفاعل الاختزال ، فالعنصر الذي يعاني اختزالا يعتبر عامل مؤكسد

مثال 4-3

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتية :



(1) $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$ (2) $Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$

الحل :



(1) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ Zn : عانى تأكسدا لذا فهو عامل مختزل

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ Cu : عانى اختزال لذا فهو عامل مؤكسد



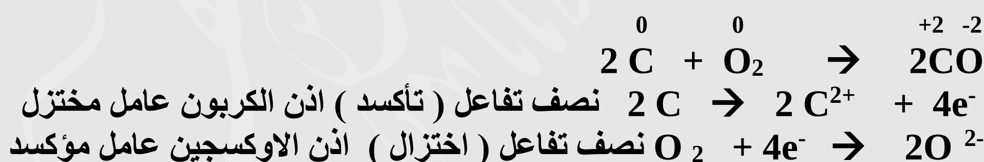
(2) $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ Cu : عانى تأكسدا فهو عامل مختزل

$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$ Ag : عانى اختزال لذا فهو عامل مؤكسد

تمرين 4 – 3 / حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الآتية



(1) $2C + O_2 \rightarrow 2CO$



$\overset{0}{2C} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+2\ -2}{2CO}$

نصف تفاعل (تأكسد) $2C \rightarrow 2C^{2+} + 4e^{-}$ اذن الكربون عامل مختزل

نصف تفاعل (اختزال) $O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2O^{2-}$ اذن الاوكسجين عامل مؤكسد



(2) $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$

الحل



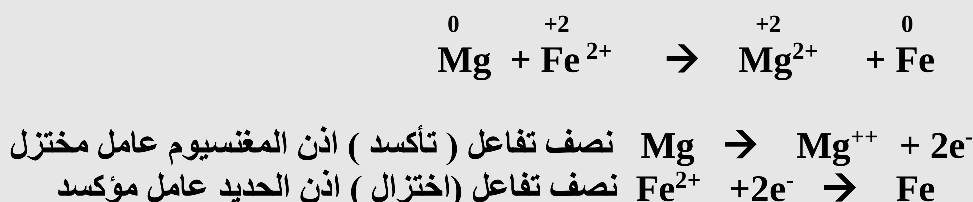
$\overset{0}{Mg} + \overset{0}{Cl_2} \rightarrow \overset{+2\ -1\times2}{MgCl_2}$

نصف تفاعل (تاكسد) $Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e^{-}$ اذن المغنسيوم عامل مختزل

نصف تفاعل (اختزال) $Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$ اذن الكلورعامل مؤكسد



(3) $Mg + Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Fe$



$\overset{0}{Mg} + \overset{+2}{Fe^{2+}} \rightarrow \overset{+2}{Mg^{2+}} + \overset{0}{Fe}$

نصف تفاعل (تأكسد) $Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e^{-}$ اذن المغنسيوم عامل مختزل

نصف تفاعل (اختزال) $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$ اذن الحديد عامل مؤكسد

4-5: الخلية الكهروكيميائية

وهي جهاز أو نظام تحدث فيه التفاعلات الكهروكيميائية (تفاعلات الأكسدة والاختزال) حيث تتكون من قطبين ، قطب موجب يسمى الانود تحدث عنده عملية التاكسد، وقطب سالب يسمى الكاثود وتحدث عنده عملية الاختزال ،وكلاهما مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته بتفاعلات التأكسد والاختزال التي تجري على سطحي القطبين .

وتنقسم إلى :

الفرق بين الخلية الكلفانية (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي

الخلية الكلفانية	خلية التحليل الكهربائي
1 – تستخدم التفاعل الكيميائي للحصول على طاقة كهربائية .	1 – تستخدم الطاقة الكهربائية للحصول على تفاعل كيميائي.
2 – تفاعلاتها تلقائية اي ΔG سالبة القيمة .	2 – تحصل بصورة غير تلقائية و ΔG موجبة القيمة
3- يستخدم فيها جسر ملحي .	3 - لا يستخدم فيها جسر ملحي .
4- تنتقل فيها الالكترونات المتحررة من الذرات الى الايونات عبر السلك الخارجي بينما تنتقل الايونات بين المحلولين بواسطة الجسر الملحي.	4 – تنتقل فيها الالكترونات من مصدر الجهد الخارجي بواسطة الايونات السالبة والموجبة الموجودة في المحلول الالكتروليتي او منصهره .
5 – مثالها خلية دانيال وبطارية تشغيل السيارات	5 – مثالها خلية الطلاء الكهربائي.

4-6: الخلية الكَلفانية (الفولتائية) :

هي خلية كهروكيميائية تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية ، نتيجة حدوث تفاعلات الأكسدة والاختزال بشكل تلقائي لتوليد تيار كهربائي ، أي أن ΔG سالبة.

س/ ماذا تلاحظ عند غمر لوح من الخارصين في محلول من كبريتات النحاس الزرقاء ؟ وبم تفسر ذلك ؟

1- تآكل لوح الخارصين لحصول تفاعل تلقائي بين الخارصين والمحلول حيث يتأكسد الخارصين ويحرر الالكترونات.

2- اضمحلال اللون الأزرق . لان عنصر الخارصين يتأكسد ويفقد الكتروناته التي تكتسب من قبل ايونات النحاس المائية الزرقاء فتختزل وتتحول إلى ذرات بنية اللون وبالتالي ينقص تركيز ايونات النحاس في المحلول .

3- تحرير طاقة . لان انتقال الالكترونات يتم مباشرة من الذرات إلى الايونات التي تكون في تماس مع الذرات وهذه العملية يصا حبها انبعاث حرارة .

4 - ظهور طبقة إسفنجية بنية اللون على سطح الخارصين . بسبب اكتساب ايونات النحاس الالكترونات وتتحول الى ذرات تترسب على شكل طبقة إسفنجية بنية على سطح الخارصين.

س / حدد العنصر الذي يعاني تأكسدا والذي يعاني اختزالا عند غمر لوح من الخارصين في محلول من كبريتات النحاس ثم اكتب نصفي تفاعلهما والتفاعل العام.

الجواب /

العنصر الذي يعاني تاكسدا هو عنصر الخارصين والذي يعاني اختزالا هو ايون النحاس

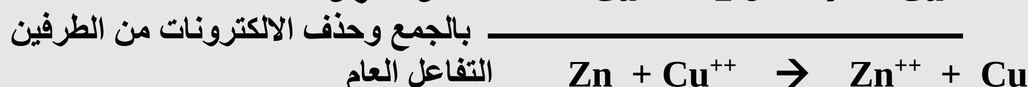


نصف تفاعل تأكسد $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^{-}$



نصف تفاعل اختزال $Cu^{++} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

بالجمع وحذف الالكترونات من الطرفين



التفاعل العام $Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$

القطب (نصف الخلية) :

هو ذلك العنصر المغمور في محلول يحتوي على ايوناته أو في حالة تماس مع ايوناته   مثل لوح من الخارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين .

الكاثود :

هو القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال والذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من الانود .

الانود :

هو القطب الذي تحدث عنده عملية التاكسد والذي يكون مصدرا للالكترونات .

س / تعتبر خلية دانيال من ابسط وأشهر الخلايا الكلفانية . وضّح تركيب هذه الخلية وعملها ؟

الجواب / تتكون الخلية من ربط قطبين مختلفين هما قطب الخارصين . والذي يمثل الانود . وقطب النحاس الذي يمثل الكاثود . ويتصل بين القطبين سلك من الخارج متصل بفولتميتر ويصل بين محلوليهما جسر ملحي يحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً أثناء العمل , ويساعد على انتقال الايونات بين المحلولين .

عمل الخلية :

1- يعاني الخارصين تأكسداً عند الانود ويتحول إلى ايونات تذوب في المحلول في حين تتوجه الالكترونات خلال السلك إلى قطب الكاثود (لوح النحاس) .



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

2- تكتسب ايونات ألنحاسيك الالكترونات عند قطب الكاثود حيث تعاني اختزالاً إلى ذرات نحاس تترسب على سطح النحاس فيزداد سمكاً .

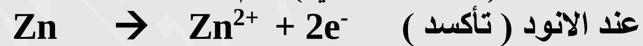


$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu\downarrow$$

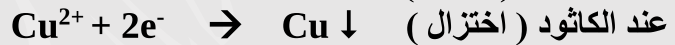
3- يقل تركيز محلول كبريتات النحاس بسبب اختفاء ايونات النحاس تدريجياً أما ايونات $SO_4^{=}$ فتنتقل عبر الجسر الملحي إلى محلول $ZnSO_4$.

4 - تنتقل الايونات السالبة باتجاه القطب الموجب (الانود) بينما تنتقل الايونات الموجبة الموجودة في محلول الجسر الملحي باتجاه القطب السالب (الكاثود)

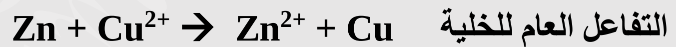
5 – التوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات عن طريق الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلال حركة انتقال الايونات .



عند الانود (تأكسد) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$



عند الكاثود (اختزال) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu\downarrow$



التفاعل العام للخلية $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

سؤال / ما هو الجسر الملحي ؟ وما عمله ؟

الجواب / هو انبوبة زجاجية على شكل حرف U مقلوب تحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً أثناء العمل ويثبت داخل الانبوبة بمادة الاكار و يساعد على انتقال الايونات بين المحلولين وبالتالي يساعد على استمرار التيار الكهربائي بين القطبين .

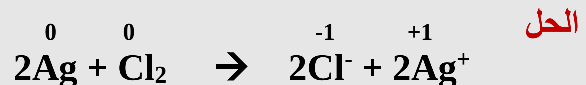
س / ما الفرق بين الانود والكاثود ؟

الانــــــود	الكاثـــــــود
1 – قطب تحصل عنده عملية التأكسد	1 – قطب تحصل عنده عملية الاختزال
2- يعتبر مصدراً للالكترونات .	2- يكون مستلماً للالكترونات .
3- يذوب العنصر الفلزي المتصل به .	3 - يزداد سمك العنصر الفلزي المتصل به .
4 - في الخلايا الفولتائية (الكلفانية) يمثله عنصر ذو جهد تأكسد عالي .	4- - في الخلايا الفولتائية (الكلفانية) يمثله عنصر ذو جهد اختزال عالي.

سؤال : اذا علمت ان التفاعل الاتي يحدث بصورة تلقائية في خلية كلفانية اكتب تفاعلات نصفي الخلية ثم وضح اتجاه سريان الالكترونات واتجاه حركة الايونات عبر الجسر الملحي المملوء بمحلول KNO_3

$$2Ag + Cl_2 \rightarrow 2Cl^- + 2Ag^+$$

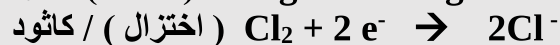
الحل



$$\overset{0}{2Ag} + \overset{0}{Cl_2} \rightarrow \overset{-1}{2Cl^-} + \overset{+1}{2Ag^+}$$



(تاكسد) / آنود $2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e^-$



(اختزال) / كاثود $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

تسري الالكترونات من الانود (قطب الفضة) باتجاه الكاثود (قطب الكلور) بينما تتحرك الايونات الموجبة عبر الجسر الملحي الى القطب السالب (الكاثود) والايونات السالبة الى القطب الموجب (الانود) .

7-4: جهد الخلية الكلفانية E_{Cell}

هي اكبرقيمة لفرق الجهد بين قطبي الخلية الكلفانية ويعتبر مقياس للقوة الدافعة للتفاعل الحاصل في الخلية ووحدة قياسه الفولت (V)

ملاحظة : يسري التيار الكهربائي من الانود الى الكاثود بسبب الفرق بين الجهد الكهربائي للقطبين .

جهد القطب : هوفرق الجهد الحاصل بين لوح العنصر ومحلول آيوناته ويقسم الى قسمين :

1 – **جهد التأكسد :** مقدار ميل المادة لفقدان الالكترونات .

2 – **جهد الاختزال :** مقدار ميل المادة لاكتساب الالكترونات

جهد الخلية القياسي E^o_{Cell} عبارة عن أعلى فرق جهد كهربائي للخلية التي تعمل في الظروف القياسية من ضغط 1atm ودرجة 25C° وعندما يكون تركيز محلولي القطبين يساوي 1 M

كيفية حساب جهد الخلية الكلفانية القياسي

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) : Standard Hydrogen Electrode

يتكون من أنبوبة زجاجية ذات فتحة جانبية يمر منها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات و تحت ضغط 1atm ودرجة 25C ° في محلول (1 M) من حامض HCl ويمر من وسط الأنبوبة سلك بلاتين لتكملة الدائرة الكهربائية ينتهي بقطعة بلاتين وتغطى قطعة البلاتين بطبقة من البلاتين الأسود .

علل : استخدام قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع لقياس جهود اقطاب العناصر الاخرى

ج / على اعتبار ان جهده القياسي معلوم اذ تم افتراض قيمته تساوي صفر فولت فعند ربطه مع قطب عنصراخر فان جهد الخلية المقاس في هذه الحالة يساوي جهد قطب العنصرالاخر

علل – تم اختيار الهيدروجين كقطب .

ج / لان نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر يمكن استعماله كقطب انود أو كاثود

علل/ يستخدم البلاتين المغطى بالبلاتين الأسود في الأقطاب الغازية والأيونية.

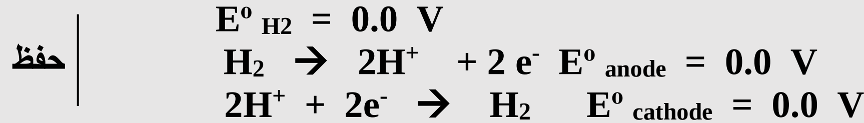
الجواب / لانه مادة خاملة لا تعاني تاكسدا واختزالا في الظروف التي تستخدم فيها ولكنه يقوم بمهمتين :

1 – توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه .

2- توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الخارجية .

ملاحظة :

تم اعتبار جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفر عندما يتكون القطب من غاز H_2 تحت ضغط واحد جو 1 atm وباتصال مباشر مع محلول ايونات H_2 بتركيز 1 M ودرجة حرارة $25\ C^o$.



حفظ

$$E^o_{H2} = 0.0\ V$$

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad E^o_{anode} = 0.0\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad E^o_{cathode} = 0.0\ V$$

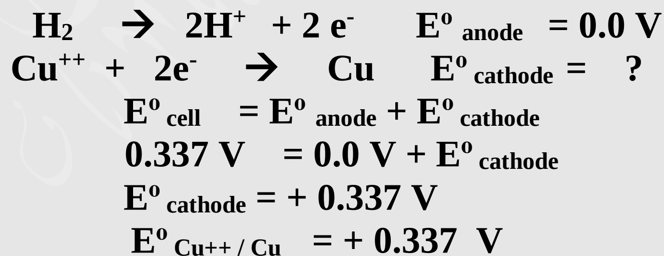
قياس جهود الاختزال القياسية للعناصر

تم استخدام قطب الهيدروجين القياسي كمرجع لقياس جهود الاقطاب القياسية للعناصر الاخرى وبالطريقة التالية: يتم اولا تحديد نوع جهد القطب فاذا تم اعتبار قطب الهيدروجين القياسي انودا (يعاني تاكسدا) سيكون قطب العنصر الاخر كاثودا (يعاني اختزالا) ثم نقيس جهد الخلية فاذا كانت القيمة موجبة فهذا يعني حصول تفاعل تاكسد واختزال تفاعل تلقائي (امامي) أي ان الهيدروجين يستطيع اختزال ايونات ذلك العنصر وبالتالي فان القيمة ستكون قيمة جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر .

اما اذا كانت القيمة سالبة فهذا يعني عدم حصول تفاعل اكسدة واختزال تفاعل غير تلقائي بالاتجاه الامامي أي ان الهيدروجين لا يستطيع اختزال العنصر حسب هذا الربط وعليه ولكي يحدث تفاعل اكسدة واختزال يستوجب جعل قطب الهيدروجين كاثود وقطب العنصر الاخر انودا والقيمة في هذه الحالة تمثل جهد التاكسد القياسي لذلك العنصر وعند قلب اشارة القيمة يصبح جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لكافة العناصر .

تمرين 4 –4 : خلية تتكون من قطب الهيدروجين كانود وقطب النحاس ككاثود فإذا كان فرق الجهد المقاس لهذه الخلية يساوي 0.337 V احسب الجهد القياسي لقطب النحاس .

الحل /



$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad E^o_{anode} = 0.0\ V$$

$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^o_{cathode} = \ ?$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

$$0.337\ V = 0.0\ V + E^o_{cathode}$$

$$E^o_{cathode} = +\ 0.337\ V$$

$$E^o_{Cu^{++}/Cu} = +\ 0.337\ V$$

كيفية كتابة التفاعل العام للخلية الكلفانية :

1- اكتب معادلة تفاعل التاكسد (عند الانود)

2- اكتب معادلة تفاعل الاختزال (عند الكاثود)

3- عدد الالكترونات المفقودة = عدد الالكترونات المكتسبة واذا لم تكن كذلك ناخذ المضاعف المشترك الاصغر مع ملاحظة عدم تغيير قيمة جهد القطب . (قيمة جهد القطب تبقى ثابتة لان الجهد من الخواص المركزة التي لا تعتمد على كمية المادة المشتركة في التفاعل انما تعتمد على تركيز ايوناتها في محلول القطب)

4- اجمع معادلتي الأكسدة والاختزال .

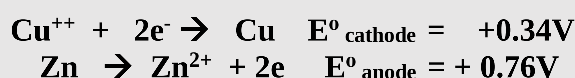
5 – لا يجاد جهد الخلية القياسي طبق العلاقة : $E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

مثال 5-4

اكتب تفاعلات نصفي خلية دانيال في الشكل ص 170 وتفاعلها العام واحسب جهد الخلية القياسي اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34V$
$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76V$

الحل

نختار النحاس قطبا للكاثود كون جهد اختزاله اعلى من جهد اختزال الخاصين بينما الخارصين انودا ونقلب اشارة جهد اختزاله.



$Cu^{++} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad E^{o}_{cathode} = +0.34V$

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \quad E^{o}_{anode} = +0.76V$



$Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$

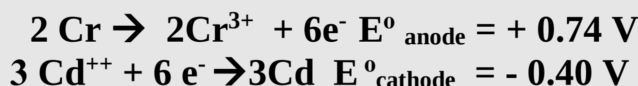
$E^{o}_{cell} = (+0.76V) + (+0.34V) = 1.1v$

تمرين 4 – 5

احسب جهد الخلية القياسي لخلية تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1 M من نترات الكادميوم وقطب الكروم المغمور في 1M من نترات لالكروم اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية
$E^{o}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74 V$
, $E^{o}_{Cd^{++}/Cd} = -0.40 V$

الحل

نختار قطب الكادميوم كاثودا لانه اعلى جهد اختزال بينما يصبح قطب الكروم انودا



$2Cr \rightarrow 2Cr^{3+} + 6e^{-} \quad E^{o}_{anode} = +0.74 V$

$3Cd^{++} + 6e^{-} \rightarrow 3Cd \quad E^{o}_{cathode} = -0.40 V$



$2Cr + 3Cd^{++} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cd$

$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$

$E^{o}_{cell} = (+0.74) + (-0.40) = +0.34 V$

انواع الاقطاب

1 – قطب فلز / ايون فلز

نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من غمر لوح من فلز في محلول ايونات ذلك الفلز مثل قطب الخارصين Zn / Zn^{++} والذي يمكن استعماله كانود او كاثود حسب تركيب الخلية الكلفانية .

2- اقطاب التاكسد والاختزال

نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية و تتكون من غمر سلك من البلاتين او الكرافيت في محلول يحتوي على عنصر له حالتي تاكسد مختلفين مثل غمر سلك بلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{+3} , Fe^{+2}

3 – القطب الغازي

نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز ولكون الغاز غير موصل للكهربائية لذلك يستخدم سلك البلاتين كعنصر خامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي مثل قطب الهيدروجين.

انتبه : ان أي عنصر يمكن ان يكون قطب انود او قطب كاثود حسب طبيعة تركيب الخلية الكلفانية

كيفية التعبير عن الخلية الفولتائية كتابةً

أولاً : كتـــــــابة الانود : يعبر عنه كما يأتي

يمكن ان يكون تركيز محلول القطب لا يساوي واحد مولاري . وقد لا يكون الضغط 1atm

1 – قطب فلز / ايون فلز مثل $Zn \mid Zn^{2+}{}_{(1M)}$

2 – القطب الغازي مثل $Pt \mid H_{2\,(1atm)} \mid H^{+}{}_{(1M)}$

3- اقطاب التاكسد والاختزال مثل $Pt \mid Fe^{2+}{}_{(1M)} ; Fe^{3+}{}_{(1M)}$

ثانيا / كتابة الكاثود :

1 – قطب فلز / ايون فلز مثل $Zn^{+2}{}_{(1M)} \mid Zn$

2 – القطب الغازي مثل $Cl^{-}{}_{(1M)} \mid Cl_{2\,(1\,atm)} \mid Pt$

3- اقطاب التاكسد والاختزال مثل $Fe^{3+}{}_{(1M)} ; Fe^{2+}{}_{(1M)} \mid Pt$

ثالثاً : كتابة الخلية

لكتابة الخلية نفصل بين الا نود و الكاثود بخطين عموديين(||) يمثلان الجسر الملحيً ويكتب الانود على جهة اليسار (بالنسبة للقارئ) و الكاثود على جهة اليمين ,

مثال / عبر عن خلية دانيال كتابةً ؟

ان انود خلية دانيال متمثل بالخارصين بينما كاثودها متمثل بالنحاس وعليه يعبر عنها كتابة على النحو الاتي

$Zn \mid Zn^{2+}{}_{(1M)} \parallel Cu^{2+}{}_{(1M)} \mid Cu$

مثال 4 – 6 : عبر عن الخليةالموضح شكلها في (ص 173 من الكتاب) كتابةً ثم اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام .

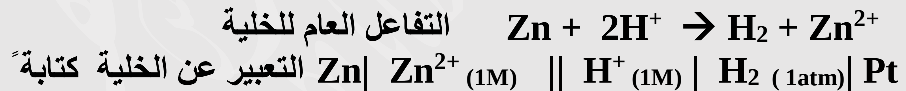
الحل

من الشكل يتضح لنا ان سير الالكترونات من قطب الخارصين باتجاه قطب الهيدروجين وهذا يعني ان الخارصين يعاني تاكسدا بينما الهيدروجين يعاني اختزالا .



$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ نصف تفاعل التاكسد عند الانود

$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$ نصف تفاعل الاختزال عند الكاثود



$Zn + 2H^{+} \rightarrow H_2 + Zn^{2+}$ التفاعل العام للخلية

$Zn \mid Zn^{2+}{}_{(1M)} \parallel H^{+}{}_{(1M)} \mid H_{2\,(1atm)} \mid Pt$ التعبير عن الخلية كتابةً

كيفيـــة اختيــــار الانـــود والكاثـــود للخليـــة(الكلفانية) الفولتائيـــــة

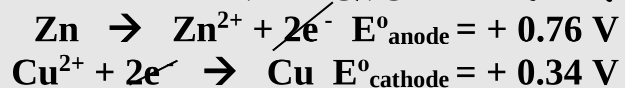
أولاً : عندما تعطى أقطاب مختلفة يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي ونقلب اشارته . ويتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي .

س / بيّن أي من القطبين تختارهما للحصول على أكبر جهد قياسي للخلية (Zn , Ni , Cu) ؟



$E^{o}{}_{Zn^{++}/Zn} = -0.76\ V \ , E^{o}{}_{Ni^{++}/Ni} = -0.25\ V \ , E^{o}{}_{Cu^{++}/Cu} = +0.34\ V$

الحل / نختار النحاس لقطب الكاثود لان جهد اختزاله الأكبر من بين الأقطاب , ونختار للانود الخارصين لان جهد اختزاله الأقل من بين الأقطاب .



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \quad E^{o}{}_{anode} = +0.76\ V$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad E^{o}{}_{cathode} = +0.34\ V$$



$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

$$E^{o}{}_{cell} = E^{o}{}_{anode} + E^{o}{}_{cathode}$$

$$E^{o}{}_{cell} = (+0.76) + (+0.34) = +1.10\ V$$

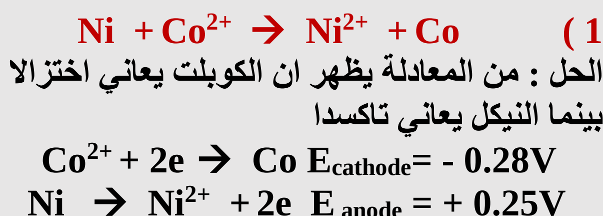
تمرين 6-4
هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التاكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات الاتية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E_{Co^{2+}/Co} = -0.28V$

$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25V$ و $E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44V$ و $E_{Au^{3+}/Au} = +1.5V$

1) $Ni + Co^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Co$ 2) $3Fe + 2Au^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Au$

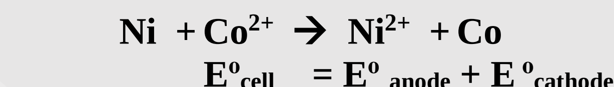
1) $Ni + Co^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Co$

الحل : من المعادلة يظهر ان الكوبلت يعاني اختزالا بينما النيكل يعاني تاكسدا



$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co \quad E_{cathode} = -0.28V$

$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e \quad E_{anode} = +0.25V$



$Ni + Co^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Co$

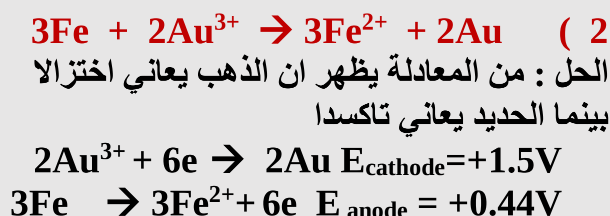
$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+0.25) + (-0.28) = -0.03\ V$

التفاعل غير تلقائي لان قيمة جهد الخلية سالبة

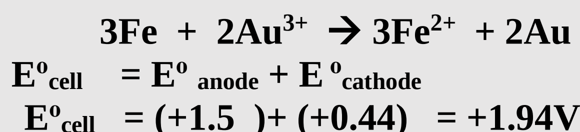
2) $3Fe + 2Au^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Au$

الحل : من المعادلة يظهر ان الذهب يعاني اختزالا بينما الحديد يعاني تاكسدا



$2Au^{3+} + 6e \rightarrow 2Au \quad E_{cathode} = +1.5V$

$3Fe \rightarrow 3Fe^{2+} + 6e \quad E_{anode} = +0.44V$



$3Fe + 2Au^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Au$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+1.5) + (+0.44) = +1.94V$

التفاعل تلقائي لان قيمة جهد الخلية موجبة

ثانياً : عندما يعطى في السؤال التفاعل العام للخلية فتحدد عمليتي التأكسد والاختزال لأي مادة من خلال الزيادة والنقصان في عددها ألتأكسدي . فالمادة التي تعاني تأكسداً تعتبر انوداً والمادة التي تعاني اختزالاً تعتبر كاثوداً . كما تم شرحه سابقا .

ثالثاً : عندما يعبر عن الخلية كتابةً فالقطب الذي يقع إلى جهة اليسار يعتبرقطب الانود ونقلب إشارة جهد اختزاله . أما القطب الذي يقع إلى جهة اليمين فيعتبر قطب الكاثود .

رابعاً / عندما تتكون الخلية الفولتائية من قطب هيدروجين قياسي وقطب اخر فعندما :

1 - يذكر أن قيمة pH محلول قطب الهيدروجين تقل ذلك يعني أن ايونات H^+ تزداد فيكون الهيدروجين في هذه الحالة قطب الانود والعنصر الاخر قطب الكاثود .

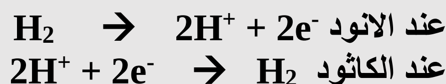
2- يذكر أن قيمة pH محلول قطب الهيدروجين تزداد ذلك يعني أن ايونات الهيدروجين تقل أثناء العمل فيكون الهيدروجين في هذه الحالة قطب الكاثوداً والعنصر الاخر قطب الانود ونقلب إشارة جهد اختزاله .

3- يربط قطب الهيدروجين القياسي مع قطب اخر جهد اختزاله القياسي موجب , يكون قطب الهيدروجين القياسي انوداً و القطب الأخر كاثوداً .

4- يربط قطب الهيدروجين القياسي مع قطب اخر جهد اختزاله سالباً , يكون قطب الهيدروجين القياسي كاثوداً أما القطب الاخر فيكون انوداً ونقلب إشارة جهده .

علل / تنخفض قيمة الدالة الحامضية لقطب الهيدروجين عندما يكون أنوداً . بينما تزداد عندما يكون كاثوداً .

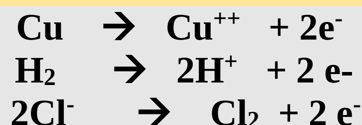
الجواب / عند الانود تتأكسد ذرات الهيدروجين إلى ايونات الهيدروجين فيزداد تركيزها فتنخفض pH , اما عند الكاثود فتختزل ايونات H^+ إلى ذرات هيدروجين فينخفض تركيزها وهذا يعني زيادة pH ,



عند الانود $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

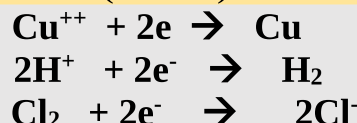
عند الكاثود $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

خامسا : تذوب (تتاكسد) العناصر الفلزية بضمنها الهيدروجين وتتحرر الغازات عدا الهيدروجين عند الانود



$$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e^-$$
$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

سادسا : تترسب (تختزل) الايونات الموجبة وتذوب الغازات عدا الهيدروجين عند الكاثود



$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

دلالة جهد الاختزال القياسي للعنصر

1 - تدل قيمته على مدى او قدرة المادة على اكتساب الالكترونات أي مدى قدرته على اكسدة المواد أي انه مقياس عملي للقدرة على التاكسد والاختزال .

2 – ميل تفاعل نصف الخلية لتفاعل التاكسد يكون عكس ميل تفاعل نصف الخلية لتفاعل الاختزال بمعنى اخر جهد التاكسد يساوي جهد الاختزال ولكن بعكس الاشارة .

3 - المادة التي لها جهد اختزال اكبر نسبيا تعتبر عامل مؤكسد قوي (تعاني اختزالا) تستطيع ان تؤكسد المادة ذات جهد الاختزال الاقل والمادة التي لها جهد اختزال اقل نسبيا تعتبرعامل مختزل قوي(تعاني تاكسدا) تستطيع ان تختزل المادة ذات جهد الاختزال الاكبر .

ملاحظة : العنصر الذي جهد اختزاله الاعلى يستطيع ان يذيب العنصر الذي تحته في السلسلة والعنصر الذي جهد اختزاله الاوطأ يستطيع ان يرسب العنصر الذي فوقه في السلسلة .

سؤال / أي مادة في الازواج التالية تفضله ان يكون عامل مؤكسد تحت الظروف القياسية



$E^o_{Cr^{+2}/Cr} = -0.74\ V$, $E^o_{Cd^{++}/Cd} = -0.40\ V$



$E^o_{Zn^{++}/Zn} = -0.76\ V$, $E^o_{Ni^{++}/Ni} = -0.25\ V$

Cd^{++} أم Zn^{++}

Ni^{++} ام Cr^{2+}

Ni^{++} أم Cd^{++}

الحل

Cd^{++} أم Zn^{++} ايون الكادميوم لان جهد اختزاله اعلى من جهد اختزال ايون الخارصين

Ni^{++} ام Cr^{2+} ايون النيكل لان جهد اختزاله اعلى من جهد اختزال ايون الكروم

Ni^{++} أم Cd^{++} ايون النيكل لان جهد اختزاله اعلى من جهد اختزال ايون الكادميوم

دلالة قيمة جهد الخلية الكلفانية

تدل قيمة جهد الخلية على قابلية المواد المتفاعلة لتكوين نواتج فاذا كانت قيمة جهد الخلية بالموجب فان التفاعل يكون تلقائي أي ان اتجاه الالكترونات من الانود الى الكاثود بمعنى اخر يحدث تفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل .

اما اذا كانت القيمة سالبة فان التفاعل غير تلقائي أي ان اتجاه الالكترونات يكون من الكاثود الى الانود وعليه يحدث التفاعل عكس ما هو مكتوب في معادلة التفاعل .

ملاحظة مهمة :

1 - عندما يذكر في السؤال هل يذوب (يتأكسد) الفلز .... أو هل يتحرر الغاز (ما عدا غاز الهيدروجين) يمكن حل السؤال بان نعتبر المادة المذكورة انوداً ونقلب إشارة جهد اختزالها . بينما المادة الأخرى فتعتبر كاثوداً . ثم نجد جهد الخلية القياسي فإذا كان موجب القيمة فالجواب , نعم يذوب أو نعم يتحرر او نعم يتاكسد . أما إذا كان سالباً فالجواب لا يذوب أو لا يتحرر . او لا يتاكسد .

2 - عندما يذكر هل يترسب (يختزل) الفلز او هل يتحرر غاز الهيدروجين .... أو هل يذوب الغاز .... يمكن حل السؤال بان نعتبر المادةالمذكورة كاثودا بينما المادة الاخرى انودا ونقلب إشارة جهد إختزالها . ثم نجد جهد الخلية القياسي فإذا كان موجباً فالجواب نعم .. يترسب أو يذوب او يختزل , أما إذا كان سالباً فالجواب لا يترسب . لا يتحرر .. او لا يذوب .

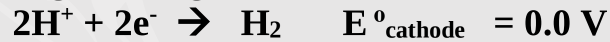
أسئلة محلولة

س/ محلول يحتوي على ايونات الهيدروجين بتركيز 1 M وغاز الهيدروجين تحت ضغط 1atm هل بإمكان هذا المحلول من إذابة Ag المغمور في محلول لايوناتها بتركيز 1M $E^o_{Ag+/Ag} = + 0.80$ V

الحل / في حالة حصول تفاعل فإن فلز الفضة يذوب عند الانود وعليه فإن تفاعل نصفي الخلية هما



$2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e^-$ $E^o_{anode} = - 0.80$ V



$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^o_{cathode} = 0.0$ V

بالجمع



$2Ag + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (- 0.80 \text{ V}) + (0.0) = - 0.80$ V

بما أن قيمة جهد الخلية سالب فإن التفاعل لا يتم تلقائيا أي لا يستطيع قطب الهيدروجين من إذابة فلز الفضة .

س/ بيّن اتجاه التفاعل $Cu + Cd^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Cd$

$E^o_{Cu++/Cu} = + 0.34$ V $E^o_{Cd++/Cd} = - 0.40$V

الحل / من المعادلة يظهر أن ايونات Cd^{2+} تعاني اختزالاً , أما Cu فتعاني تأكسداً



$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ $E^o_{anode} = - 0.34$ V



$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$ $E^o_{cathode} = - 0.40$V



$Cu + Cd^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Cd$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (- 0.34) + (- 0.40) = - 0.74$ V

إذن التفاعل غير تلقائي كما هو مكتوب والتفاعل العكسي هو التلقائي .

س / أريد من احد الطلاب كتابة تفاعل لخلية فولتائية قطبيها من الكوبلت والكلور القياسيان فكتبها بالشكل الاتي $Cl_2 + Co \rightarrow Co^{2+} + 2Cl^-$ أكان تعبير الطالب صحيحاً أم خاطئاً في كتابته للتفاعل ؟ $E^o_{Co++/CO} = - 0.28$ V , $E^o_{Cl2/Cl-} = + 1.36$ V

الحل / من المعادلة يظهر أن ايونات Co^{2+} تعاني اختزالاً , أما أيونات Cl^- فتعاني تأكسداً



$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^o_{anode} = - 1.36$V



$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$ $E^o_{cathode} = - 0.28$V



$Co^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + Co$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (- 1.36) + (- 0.28) = - 1.64$ V

الخلية لاتعمل لان E^o خلية سالب القيمة , عليه فالطالب كان خاطئاً .

س/ هل يستطيع قطب الكلور أن يرسب فلز الفضة من محلول ايوناته ؟

$E^o_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V\ ,\ E^o_{Cl_2/Cl^-} = +1.36$

الحل /

في حالة حصول تفاعل فإن فلز الفضة يترسب عند الكاثود وعليه فإن تفاعل نصفي الخلية هما



$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad E^o_{anode} = -1.36\ V$



$2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag \quad E^o_{cathode} = +0.8V$



$2Cl^- + 2Ag^+ \rightarrow 2Ag + Cl_2$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (-1.36) + (+0.80) = -0.56\ V$

بما أن جهد الخلية سالب فإن التفاعل لا يتم تلقائيا أي لا يستطيع قطب الكلور من ترسيب فلز الفضة .

طريقة ثانية للحل

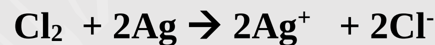
من ملاحظة جهدي الاختزال نلاحظ ان جهد اختزال الكلور اكبر من جهداختزال الفضة اذن قطب الكلور كاثود (اختزال) بينما قطب الفضة انود (تاكسد) اذن الفضة تذوب ولا تترسب



$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^- \quad E^o_{cathode} = +1.36\ V$



$2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e \quad E^o_{anode} = -0.80\ V$



$Cl_2 + 2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2Cl^-$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (-0.80) + (+1.36) = +0.56\ V$

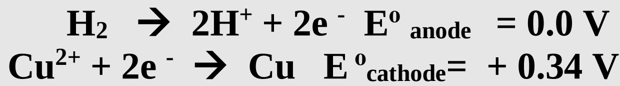
جهد الخلية موجب بمعنى الخلية تعمل أي يحدث ذوبان لعنصر الفضة .

اذن لا يستطيع قطب الكلور من ترسيب فلز الفضة

س/ عبر أحد الطلاب عن الخلية الفولتائية الآتية كتابة $Pt\ |\ H_{2(1atm)}\ |\ H^+_{(1M)}\ ||\ Cu^{2+}_{(1M)}\ |\ Cu$. بيّن هل كان الطالب موفقاً أم لا ؟

$E^o_{Cu^{++}/Cu} = +0.34\ V$

الحل /



$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad E^o_{anode} = 0.0\ V$

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^o_{cathode} = +0.34\ V$



$H_2 + Cu^{2+} \rightarrow 2H^+ + Cu$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (0.0) + (+0.34) = +0.34\ V$

الخلية تعمل لان جهد الخلية موجب القيمة . عليه فالطالب موفقاً في عمله .

حفظ محاليل الايونات الفلزية في أواني مصنوعة من عناصر فلزية :-

عندما يراد حفظ محلول لايونات فلز في إناء مصنوع من فلز آخر فان ذلك يتطلب عدم حصول تفاعل بين الاناء (الفلز) والمحلول أي عدم حصول اكسدة الاناء واختزال ايونات المحلول بمعنى اخر ان تكون قيمة جهد الخلية سالبة . وهذا يستوجب ان تكون قيمة جهد اختزال فلز الاناءاكبر من قيمة جهد اختزال ايون الفلز في المحلول (جهد تاكسد واطئا) وفي هذه الحالة لا يستطيع الفلز ان يختزل ايونات المحلول و بالمقابل لا تستطيع ايونات المحلول من اكسدة ذرات الفلز .

ولغرض معرفة هل يتم الحفظ ام لا : يتم تركيب خلية كلفانية من قطبين قطب انود يمثلة الاناء وقطب كاثود تمثلة الايونات في المحلول ونكتب معادلتي نصفي التفاعل ثم نجد جهد الخلية ,إن كان موجباً فلا يمكن الحفظ , وذلك لحصول تفاعل بين الاناء والمحلول , أما إذا كان سالباً فيمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بينهما

س / هل تفضل حفظ نترات الكوبلت في إناء مصنوع من الخارصين أم من النحاس ؟ ولماذا ؟

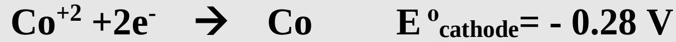
$E^o_{Cu^{++}/Cu} = + 0.34\ V$, $E^o_{Zn^{++}/Zn} = - 0.76\ V$, $E^o_{Co^{++}/Co} = - 0.28\ V$

الحل /

نجعل ايونات المحلول تمثل قطب الكاثود ونختار للانود الاناء الفلزي الذي جهد تاكسده الاوطأ (جهد اختزاله الاعلى) وعليه سنختار فلز النحاس .



$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = - 0.34\ V$$



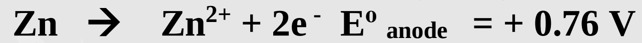
$$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^o_{cathode} = - 0.28\ V$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

$$E^o_{cell} = (- 0.34\ V) + (- 0.28\ V) = - 0.62\ V$$

اذن الخلية لا تعمل لان قيمة جهدها بالسالب عليه الاختيار مقبولاً

أما إذا وقع الاختيار على الاناء المصنوع من فلز الخارصين سيكون لدينا قطبان قطب الانود ويمثله فلز الخارصين (الاناء) وقطب الكاثود ويمثله ايونات الكوبلت .



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^o_{anode} = + 0.76\ V$$



$$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^o_{cathode} = - 0.28\ V$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

$$E^o_{cell} = (+ 0.76\ V) + (- 0.28\ V) = + 0.48\ V$$

الخلية تعمل لانها جهدها بالموجب . إذن لايمكن الحفظ لحصول تفاعل بين الاناء والايونات . والاختيار غير مقبول.

العلاقة بين جهد الخلية E^o_{cell} والطاقة الحرة ΔG^o وثابت الاتزان K_{eq}

جهد الخلية بالفولت V × الشحنة الكلية بوحدة الكولوم C = الطاقة الكهربائية بوحدات الجول J

وحيث ان الشحنة الكلية = n F

F يمثل الشحنة الكلية لمول واحد من الالكترونات ويسمى الفاراداي ويساوي 96500 C تقريبا و n تمثل عدد مولات الكترونات اذن $n F E_{Cell}$ = الطاقة الكهربائية J

ان الطاقة الكهربائية الناتجة من الخلايا الكلفانية تساوي الطاقة الحرة ولكن بعكس الاشارة وعليه تصبح العلاقة

$$\Delta G = - n F E_{Cell} \qquad \text{او} \qquad \Delta G^o = - n F E^o_{Cell}$$

سؤال / اشتق علاقة تربط بين ثابت اتزان الخلية وجهدها القياسي

الحل

$$\Delta G^o = - n F E^o_{Cell}$$

$$\Delta G^o = - RT \ln K_{eq}$$

$$- n F E^o_{Cell} = - RT \ln K_{eq}$$

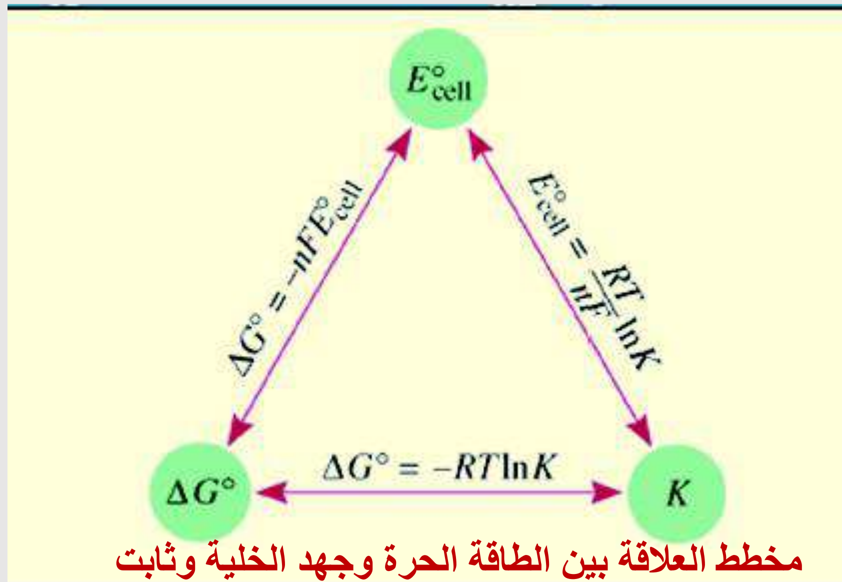
$$E^o_{Cell} = \frac{RT}{n F} \times \ln K_{eq}$$

عند الظروف القياسية والتي تم الاتفاق عليها هي $25 C^o$ وضغط 1 atm فإن RT / F = 0.026 اذن

$$E^o_{Cell} = \frac{0.026}{n} \times \ln K_{eq}$$

n تمثل عدد مولات الالكترونات في عمليتي التاكسد والاختزال والتي تم حذفهما عند جمع تفاعل نصفي الخلية

ملاحظة : هذه العلاقة تستخدم عندما تكون التفاعلات عند درجة $25\ C^o$.



مخطط العلاقة بين الطاقة الحرة وجهد الخلية وثابت

تمرين 7-4 : التفاعل العام للخلية الكلفانية هو $Cl_2 + 2Ag \rightarrow 2Cl^- + 2Ag^+$
عبّر عن الخلية كتابة ثم بين تفاعلي التاكسد والاختزال

الحل : من معادلة التفاعل يظهر ان الكلور يعاني اختزالا بينما الفضة يعاني تاكسدا


$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ تفاعل الاختزال


$2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e$ تفاعل التاكسد

بالجمع


$Cl_2 + 2Ag \rightarrow 2Cl^- + 2Ag^+$


$Ag\ |Ag^+_{(1M)}\ ||\ Cl^-_{(1M)}\ |\ Cl_{2\ (1atm)}$

مثال 4- 7
خلية كلفانية تفاعلها العام $2Ag^+ + Pb \rightarrow 2Ag + Pb^{2+}$ **احسب قيمة** ΔG **وثابت الاتزان** K_{eq} **عند درجة الحرارة 25C علما ان جهود الاختزال القياسية** $E^\circ_{Pb^{2+}/Pb} = -0.13V$ **و** $E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.80V$

من معادلة التفاعل يظهر ان الفضة تعاني اختزالا بينما الرصاص يعاني تأكسدا


$2Ag^+ + 2e \rightarrow 2Ag \quad E^o_{cathode} = 0.80\ V$


$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e \quad E^o_{anode} = +0.13\ V$


$2Ag^+ + Pb \rightarrow 2Ag + Pb^{2+}$ التفاعل العام للخلية

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+0.80) + (+0.13) = 0.93\ V$

$\Delta G^o = -n F E^o_{Cell}$

$\Delta G^o = -2 \times 96500 \times 0.93 = -179.490\ J$

$$E^o_{Cell} = \frac{0.026}{n} \times \ln K_{eq}$$

$$0.93 = \frac{0.026}{2} \times \ln K_{eq}$$

لايجاد قيمة K_{eq} يمكن استخدام احدى الطريقتين

$\ln X = 2.303 \log X$ $Ln\ k_{eq} = 2303 \log k_{eq}$ $\log k_{eq} = 71.5 / 2.303 = 31$ $k_{eq} = \log^- 31$ $k_{eq} = 10^{31}$	$\ln K_{eq} = 71.5$ $\ln 1 \times 10^{31} = 71.5$ $\ln K_{eq} = \ln 1 \times 10^{31}$ $K_{eq} = 1 \times 10^{31}$

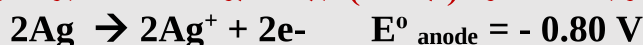
تمرين 4 -8 : هل بامكان محلول HCl اذابة فلز الفضة الموجود في محلول يحتوي على ايون الفضة Ag^+ بتركيز 1M للخلية التالية علما ان جهد الاختزال للفضة $Ag^+ = +0.80\ V$

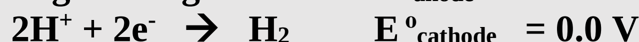
$Ag|Ag^+_{(1M)}\ ||\ H^+_{(1M)}\ |\ H_2\ _{(1atm)}$

الحل

على ضوء التفاعل المعبر عنه كتابة يمكن كتابة نصفي الخلية على الشكل الاتي

(اذا لم يذكر مخطط الخلية المعبر عنها كتابة نكتب التعبير الاتي : في حالة حصول تفاعل فان فلز الفضة يذوب عند الانود (يتأكسد) بينما ايونات H^+ تعتبر كاثود)


$2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e^- \qquad E^o_{anode} = -0.80\ V$


$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^o_{cathode} = 0.0\ V$


$2Ag + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (-0.80\ V) + (0.0) = -0.80\ V$

بما أن قيمة جهد الخلية سالب فإن التفاعل لا يتم تلقائيا أي ليس بامكان HCl من إذابة فلز الفضة .

تمرين 4 – 9 :

احسب طاقة كبس الحرة القياسية لتفاعل الخلية التالية عند درجة 25 C


$3Hg_2^{++} + 2Cr_s \rightarrow 6Hg + 2Cr^{3+} \qquad E^o_{Hg_2^{++}/Hg} = +0.85\ V\ ,\ E^o_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74\ V$

الحل


$2Cr \rightarrow 2Cr^{3+} + 6e^- \qquad E^o_{anode} = +0.74\ V$


$3Hg^{2+} + 6e^- \rightarrow 6Hg \qquad E^o_{Cathode} = +0.85\ V$


$3Hg_2^{++} + 2Cr_s \rightarrow 6Hg + 2Cr^{3+}$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+0.74\ V) + (+0.85\ V)$

$E^o_{cell} = +1.59\ V$

$\Delta G^o = -n F E^o_{Cell}$

$\Delta G^o = -6 \times 96500 \times 1.59$

$\Delta G^o = -920610\ J/mol$

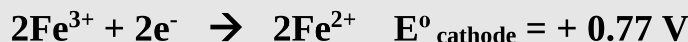
تمرين 4 -10 : لتفاعل الخلية التالي عند درجة حرارة25 $2Fe^{3+} + 2I^{-} \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$ فاذا علمت ان
$E^o_{Fe+3/Fe+2} = +0.77\ V$, $E^o_{I2/I-} = +0.53\ V$ احسب أ – جهد الخلية القياسي
ب – طاقة كبس الحرة القياسية ج – ثابت الاتزان علما $\ln 1\times10^8 = 18.46$

الحل

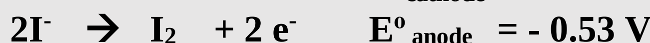


$$\overset{+3}{2Fe^{3+}} + \overset{-1}{2I^{-}} \rightarrow \overset{+2}{2Fe^{2+}} + \overset{0}{I_2}$$

نقص عدد تاكسد الحديد اذن يعاني اختزالا وزاد عدد تاكسد اليود اذن يعاني تاكسدا



$$2Fe^{3+} + 2e^{-} \rightarrow 2Fe^{2+} \quad E^o_{cathode} = +0.77\ V$$



$$2I^{-} \rightarrow I_2 + 2e^{-} \quad E^o_{anode} = -0.53\ V$$

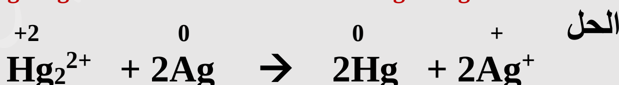
$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (-0.53\ V) + (+0.77\ V)$$
$$E^o_{cell} = +0.24\ V$$
$$\Delta G^o = -n F E^o_{Cell}$$
$$\Delta G^o = -2 \times 96500 \times 0.24$$
$$\Delta G^o = -44320\ J/mol$$
$$E^o_{Cell} = \frac{0.026}{n} \times \ln K_{eq}$$
$$0.24 = \frac{0.026}{2} \times \ln K_{eq}$$

لايجاد قيمة K_{eq} يمكن استخدام احدى الطريقتين

$\ln K_{eq} = 18.46$ $\ln 1\times10^8 = 18.46$ $\ln K_{eq} = \ln 1\times10^8$ $K_{eq} = 1\times10^8$	$\ln X = 2.303 \log X$ $\ln k_{eq} = 2303 \log k_{eq}$ $\log k_{eq} = 18.46 / 2.303 = 8$ $k_{eq} = \log^{-}\ 8$ $k_{eq} = 1\times10^8$

س / احسب ثابت توازن التفاعل $Hg_2^{2+} + 2Ag \rightarrow 2Hg + 2Ag^{+}$
$E^o_{Hg++/Hg} = +0.85\ V$ $E^o_{Ag+/Ag} = +0.80\ V$ وان $Ln\ 127 = 4.85$

الحل

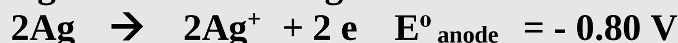


$$\overset{+2}{Hg_2^{2+}} + \overset{0}{2Ag} \rightarrow \overset{0}{2Hg} + \overset{+}{2Ag^{+}}$$

نقص عدد تاكسد الزئبق اذن يعاني اختزال وزاد عدد تاكسد الفضة اذن يعاني تاكسدا



$$Hg_2^{+2} + 2e \rightarrow 2Hg \quad E^o_{cathode} = +0.85\ V$$



$$2Ag \rightarrow 2Ag^{+} + 2e \quad E^o_{anode} = -0.80\ V$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (-0.80\ V) + (+0.85\ V)$$
$$E^o_{cell} = +0.05\ V$$
$$E^o_{Cell} = \frac{0.026}{n} \times \ln K_{eq}$$
$$+0.05 = \frac{0.026}{2} \times \ln K_{eq}$$
$$\ln K_{eq} = 4.85 \Rightarrow K_{eq} = 127$$

$\ln X = 2.303 \log X$

$\ln k_{eq} = 2303 \log k_{eq}$
$\log k_{eq} = 4.85 / 2.303 = 2.105$

$k_{eq} = \log^{-1} 2.105$
$k_{eq} = 127$

اعتماد جهد الخلية على التراكيز (معادلة نيرنست)

معـــادلـــــة نيرنســـت: Nernst equation

هي معادلة تربط جهد الخلية بفعالية وظروف المواد المتفاعلة والغرض من استخدامها هو لحساب جهد قطب أو جهد خلية غير قياسي وذلك عندما يكون تركيز الايونات لا يساوي واحد مولاري . وفي درجات الحرارة المختلفة .

$$E_{Cell} = E^{o}_{Cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

(هذه العلاقة جزء من التعريف)

T تمثل درجة الحرارة المطلقة ((للحفظ)) $R = 8.314\ J / mol . k$, $F = 96500\ C / mol$

$$Q = \frac{[\text{تركيز الايونات الناتجة}]}{[\text{تركيز الايونات المتفاعلة}]}$$

وعند درجة $25C^{o}$ يمكن كتابة معادلة نيرنست بالشكل الاتي :

$$E_{Cell} = E^{o}_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln Q \quad \text{أو} \quad E_{Cell} = E^{o}_{Cell} - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

- **تعتبر فعالية المواد الصلبة أو الغازية ثابتة (تساوي واحد) .**
- **عند تطبيق معادلة نيرنست على القطب لحساب جهده , يفضل كتابة معادلة تفاعل اختزال ذلك القطب .**
- **عند تطبيق معادلة نيرنست على خلية فولتائية لحساب جهدها , نتبع مايأتي :**
  1- نكتب التفاعل العام للخلية .
  2- نحسب جهد الخلية القياسي .
- **عند ربط قطبين لنفس العنصر ويختلفان في تركيزهما , نجعل المحلول ذو التركيز الواطيء أنوداً , والمحلول ذو التركيز العالي كاثوداً .**
- **في الخلايا غير القياسية يتم التأكد من تلقائية أو لاتلقائية التفاعل وذلك عن طريق حساب جهد الخلية غير القياسي , ولايمكن الاعتماد على جهد الخلية القياسي لتحديد ذلك .**

س / يزداد جهد الخلية الفولتائية عند زيادة تركيز المواد المتفاعلة أو انخفاض تركيز المواد الناتجة.

الجواب / لان زيادة تركيز المواد المتفاعلة يعني زيادة تركيز الايونـات التـي تعاني اختزالاً بمعنى اخر زيادة تركيز قطب الكاثود وحيث أن جهد القطب يتناسب طردياً مع التركيز , عليه يزداد جهد الاختزال وبالتالي زيادة المجموع الجبري لجهدي التأكسد و الاختزال .
أما انخفاض تراكيز المواد الناتجة فيعني انخفاض تركيز قطب الانود فيقل جهد اختزاله أي يزداد جهد تأكسده وبالتالي زيادة المجموع الجبري لجهدي التأكسد والاختزال .

علل/ قياسات فرق الجهد يجب تكون بين قطبي الخلية .

الجواب / بسبب استحالة الحصول على عملية تأكسد بصورة مستقلة دون عملية اختزال وبالعكس .

س / قابلية القطب الفلزي على توليد الالكترونات .... بازدياد تركيز ايون الفلز في المحلول .
(تزداد , تقل , لاتتأثر , لاعلاقة لها) **ج / تقل**

سؤال/ ما تاثير تغير تراكيز محاليل الاقطاب في الخلايا الكلفانية على قيمة جهدها ؟

الجواب /

أ - عند زيادة تركيز محلول قطب الانود يزداد جهد اختزاله ويقل جهد اكسده فيقل فرق الجهد بين القطبين فيقل جهد الخلية . وعند انخفاض تركيزه فيقل جهد اختزاله ويزداد جهد تاكسده فيزداد فرق الجهد وبالتالي يزداد جهد الخلية .

ب – عند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود يزداد جهد اختزاله فيزداد فرق الجهد بين القطبين ويزداد جهد الخلية وعند انخفاض تركيزه يقل جهد اختزاله فيقل فرق الجد ويقل جهد الخلية .

سؤال / هل يمكن لخلية فولتائية قطبيها من نفس العنصر ان تولد تيارا ؟ وكيف ؟

الجواب / يعتمد توليد التيار فيما اذا كان هناك فرق بين جهدي قطبي الخلية وعليه

1- **اذا كانا تركيزي القطبين متساويين فتكون جهود الاقطاب متساوية فلا ينشأ فرق جهد ولا تتولد قوة دافعة كهربائية . ولا يتولد تيار.**
2- **اذا كانا تركيزيهما غير متساويين فيكون جهدي قطبيهما غير متساويين فينشأ فرق جهد وتتولد قوة دافعة كهربائية . ويتولد تيار .**

مثال 8-4

احسب جهد الخلية عند درجة الحرارة 25 C للخلية التي تفاعلها العام $2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}$

اذا علمت ان $[Cu^{2+}] = 0.01M$, $[Ag^+] = 0.01\ M$ وان $E^o_{CU2+/CU} = +0.34V, E^o_{Ag+/Ag} = +0.80V$

الحل /


$$2Ag^+ + 2e \rightarrow 2Ag \quad E^o_{cathode} = +0.80\ V$$


$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \quad E^o_{anode} = -0.34\ V$$


$$2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}$$ التفاعل العام للخلية

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (-0.34\ V) + (+0.80\ V)$$
$$E^o_{cell} = +0.46\ V$$

$$E_{Cell} = E^o_{cell} - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$E_{Cell} = +0.46\ V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.01}{(0.01)^2}$$

$$\ln 100 = 2.303 \log 100$$
$$\ln 100 = 4.606$$

بالتبسيط نحصل على

$$E_{Cell} = +0.40\ V$$

سؤال خا رجي/ احسب جهد اختزال قطب النحاس غير القياسي عند $25\ C^o$ في محلول تركيزايونات النحاس فيه تساوي $0.01\ M$ $\quad E^o_{Cu^{++}/Cu} = +\ 0.34\ V$

الحل



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^o_{Cu^{++}/Cu} = +\ 0.34\ V$$

$$E_{Cu} = E^o_{Cu^{++}/Cu} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$E_{Cu} = 0.34 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{0.01}$$

$$E_{Cu} = 0.34 - 0.013 \times \ln \frac{1}{0.01}$$

$$E_{Cu} = 0.34 - 0.013 \times 4.6 = 0.2802\ V$$

س خارجي / للخلية $Sn\ |\ Sn^{2+}\ ||\ Ag^+\ |\ Ag$ جهد $= 1.07\ V$, فأذا كان قطب الفضة في ظروفه القياسية , احسب $[Sn^{2+}]$. $\quad E^o_{Ag^+/Ag} = +\ 0.80\ V \quad E^o_{Sn^{++}/Sn} = -\ 0.14\ V$

الحل



$$Sn \rightarrow Sn^{++} + 2e \quad E^o_{anode} = +\ 0.14\ V$$

$$2Ag^+ + 2\ e^- \rightarrow 2Ag \quad E^o_{Cathode} = +\ 0.80\ V$$



$$Sn + 2Ag^+ \rightarrow Sn^{++} + 2Ag$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

$$E^o_{cell} = (+\ 0.14\ V) + (+\ 0.80\ V)$$

$$E^o_{cell} = +\ 0.94\ V$$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Sn^{++}]}{[Ag^+]^2}$$

$$1.07 = +\ 0.94 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Sn^{++}]}{[1]^2}$$

$$0.13 = -\ 0.013 \times \ln\ [Sn^{++}]$$

$$\ln\ [Sn^{++}] = -\ 10$$

$$\ln [Sn^{++}] = 2.303 \log [Sn^{++}]$$

$$2.303 \log [Sn^{++}] = -10$$

$$\log [Sn^{++}] = -\ 4.34$$

حيث $10^{0.66} = 4.5$

$$[Sn^{++}] = 4.5 \times 10^{-5}\ M$$

سؤال خارجي / خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي بالماء المقطر فانخفض جهد القطب بمقدار 0.026 V عن جهده القياسي . احسب تركيز ايونات القطب حينئذ . ln 7.4 = 2

الحل /

قطب الكاثود في خلية دانيال يمثله النحاس



$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$E_{Cu} = E^{o}_{Cu^{++}/Cu} - 0.026$$

$$E_{Cu} = E^{o}_{Cu^{++}/Cu} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$E^{o}_{Cu^{++}/Cu} - 0.026 = E^{o}_{Cu^{++}/Cu} - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$0.026 = 0.013 \times \ln \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$2 = \ln \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

يمكن استخدام الطريقة ادناه

$$Ln\ 7.4 = 2$$

$$\ln 7.4 = \ln \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$7.4 = \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$[Cu^{++}] = 0.13\ mol/L$$

$$\ln \frac{1}{[Cu^{++}]} = 2.303 \log \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$2 = 2.303 \log \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$\log \frac{1}{[Cu^{++}]} = 0.87$$

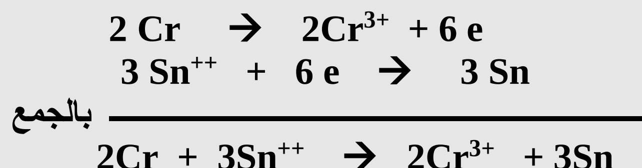
$$\log^{-1} 0.87 = 7.4$$

$$7.4 = \frac{1}{[Cu^{++}]}$$

$$[Cu^{++}] = 0.13\ mol/L$$

سؤال خارجي/ للخلية $Cr | Cr^{+3}(0.1M) || Sn^{+2}(0.01M) | Sn$ في $25 C^o$ و ΔG = $- 324240 J$
جد جهدها القياسي .

الحل



$$2 Cr \rightarrow 2Cr^{3+} + 6 e$$
$$3 Sn^{++} + 6 e \rightarrow 3 Sn$$

بالجمع

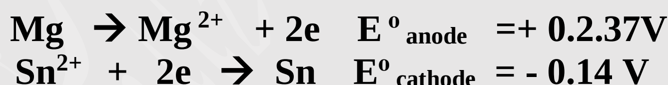
$$2Cr + 3Sn^{++} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Sn$$

$$\Delta G = - n F E_{Cell} \Rightarrow - 324240 J = - 6 \times 96500 \times E_{Cell} \Rightarrow E_{Cell} = + 0.56$$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Cr^{+3}]^2}{[Sn^{++}]^3}$$

$$+ 0.56 = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{6} \ln \frac{[0.1]^2}{[0.01]^3}$$

$$0.56 = E^o_{Cell} - 0.004 \times \ln 10^4$$
$$\ln 10^4 = 2.303 \log 10^4$$
$$\ln 10^4 = 9.212$$
$$0.56 = E^o_{Cell} - 0.0368$$
$$E^o_{Cell} = 0.596 V$$



تمرين 4 – 12 احسب E^o_{cell} و E_{Cell} و ΔG للخلية $Mg| Mg^{2+} (0.05M) || Sn^{2+} (0.04M) | Sn$
$E^o_{Mg2+/Mg} = -0.2.37V$, $E^o_{Sn 2+/ Sn} = -0.14V$

الحل

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e \quad E^o_{anode} =+ 0.2.37V$$
$$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn \quad E^o_{cathode} = - 0.14 V$$



$$Mg + Sn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Sn$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (+ 0.2.37V) + (- 0.14 V)$$
$$E^o_{cell} = + 2.23V$$

$$E_{Cell} = E^o_{cell} - \frac{0.026 V}{2} \ln \frac{[Mg^{2+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$E_{Cell} = + 2.23V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.05}{(0.04)}$$

$$E_{Cell} = + 2.227 V$$

8-4: الخلايا الالكتروليتية

الخلايا الالكتروليتية :

هي خلية كهروكيميائية يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية نتيجة إمرار تيار كهربائي خارجي يقود إلى تفاعل كيميائي ، أي أن هذا التفاعل غير تلقائي وعليه فان ΔG موجبة. ولها تطبيقات مهمة في الصناعة مثال ذلك خلايا التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات وخلايا الطلاء الكهربائي .

التحلل الكهربائي :

هو تفاعل كيميائي غير تلقائي يحدث نتيجة إمرار تيار كهربائي في خلية الكتروليتية حيث يحصل تفاعل الأكسدة للايونات السالبة عند الانود وتفاعل الاختزال للايونات الموجبة عند الكاثود فتتحرر أو تترسب نتيجة لذلك المواد عند الأقطاب المخالفة لها في الشحنة بأعداد متساوية من المكافئات الغرامية .

من التطبيقات الصناعية للخلايا الالكتروليتية :

اولا : خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

تكون اقطابها من الكربون او البلاتين مغمورة في منصهر كلوريد الصوديوم الذي يحتوي على ايونات الصوديوم وايونات الكلوريد حرة الانتقال . وعند عملية التحليل الكهربائي فان الاختزال يحدث عن الكاثود حيث تختزل ايونات الصوديوم فقط مكونة فلز الصوديوم .



$Na^+ + 1e \rightarrow Na$ تفاعل نصف الخلية عند الكاثود

اما عند الانود فتحدث اكسدة الكلوريد فقط فيتحرر غاز الكلور



$2Cl^- + 2e \rightarrow Cl_2$ تفاعل نصف الخلية عند الانود

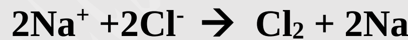
وعند جمع نصفي التفاعل بعد ان نجعل عدد الالكترونات المكتسبة عند الكاثود تساوي عدد الالكترونات المفقودة عند الانود نحصل على التفاعل العام للخلية



$2\,Na^+ + 1e \rightarrow 2\,Na$



$2Cl^- + 2e \rightarrow Cl_2$



$2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2Na$

علل : يجب إبقاء الصوديوم معزولا عن غاز الكلور .

الجواب : لكي لا يتفاعلا بشكل تلقائي لتكوين $NaCl$ مرة ثانية

ثانيا : خلايا الطلاء الكهربائي

سؤال : ما المقصود بعملية الطلاء ؟ وما هي أهميته ؟

هي طريقة يستخدم فيها التحليل الكهربائي لطلاء فلز معين بطبقة رقيقة من فلز اخر او من نفس الفلز وله أهمية في الصناعة تتمثل بحماية المعادن من الصدأ او التآكل او يستخدم للزخرفة مثل طلاء معادن بالذهب او الفضة .

خلية الطلاء الكهربائي :

خلية الكتروليتية تتركب من قطب الانود ويتكون من الفلز المراد الطلاء به مثل الذهب النقي او الفضة النقية وقطب كاثود يتكون من السطح المراد طلاؤه . اما محلولها الالكتروليتي فيتكون من احد املاح الفلز النقي المراد الطلاء به .

تعتمد جودة الطلاء على عاملين مهمين هما

1- تكون شدة التيار المستخدم ضعيفة

2 - وتركيز ايونات الفلز المراد الطلاء به قليل .

9-4: قوانين فــارادا

لقد توصل العالم فاراداي إلى ربط العلاقة الكمية بين التفاعلات الكيميائية والكهربائية مستعملا التحلل الكهربائي للمحاليل الالكتروليتية .

قانــون فـــاراداي الأول :

تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية .

قانـــون فـــاراداي الثـــاني :

تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب باستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة .

- لغرض استعمال العلاقات المطلوبة في القياسات الكهربائية من الضروري معرفة الوحدات المستعملة

1 – التيار الكهربائي يرمز له بالرمز I ووحدته الامبير ويرمز له بالرمز A
2 – الشحنة الكهربائية يرمز لها بالرمز Q ووحداتها أ ـ الكولوم C ب – عدد مولات الالكترونات mol . e
ثابت فاراداي = 96500 C / mole و أن الفاراداي الواحد يعادل شحنة مول واحد من الالكترونات . أي يعادل شحنة 6.02×10^{23} إلكترون
ـ الفولت V : وحدة قياس فرق الجهد ويعرف بانه فرق الجهد اللازم لكي يسبب انتقال تيار مقداره أمبير واحد خلال وسيط ناقل مقاومته اوم واحد .

- تترسب الفلزات ويتحرر غاز الهيدروجين عند قطب الكاثود


$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$


$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$


$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (تفاعل الماء عند الكاثود) حفظ

- يتحرر غازي الكلور والاوكسجين عند قطب الانود


$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$


$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (تفاعل الماء عند الانود) حفظ



العلاقات الواجب اتباعها في حل مسائل قوانين التحليل الكهربائي (قانوني فاراداي)

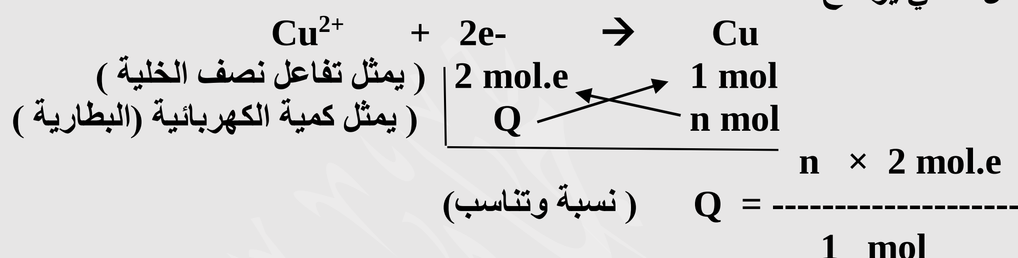
1 – نستخرج الشحنة الكهرابائية $\mathcal{Q}$ بدلالة عدد الكولومات او بدلالة عدد مولات الالكترونات ($mole . e^{-}$)

$\mathcal{Q}$ C = $I_A \times t_s$ كمية الكهربائية بالكولومات	$\mathcal{Q}(mole . e^{-}) = \dfrac{I_A \times t_s}{96500\ C / mol .e}$

2- نجد كمية الكهربائية $\mathcal{Q}$ بدلالة عدد المولات او بالعكس :

نكتب معادلة لتفاعل نصف الخلية (تفاعل اختزال عند الكاثود او تفاعل تاكسد عند الانود حسب السؤال) للتعرف على عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة من اجل استخدامها في حساب كمية الكهربائية (Q mol . e) اللازمة لترسيب او تحرير مول واحد من العنصر .

والمثال التالي يوضح ذلك



$$Q = \frac{n \times 2\ mol.e}{1\ mol}$$ (نسبة وتناسب)

ومن خلال ايجاد عدد المولات المترسبة او المتحررة (n) يمكننا ان نحصل على

اولا : كتلة المادة المترسبة او المتحررة او كتلتها المولية او الذرية حسب العلاقة

$$n = \frac{m}{M}$$ (وحدات الكتلة بالغرام والكتلة المولية g/ mol)

ثانيا : عدد جزيئات الغاز المتحررة No molecule او عدد الذرات المترسبة No atom حيث

$$n = \frac{No\ atom}{N_A}$$

$$n = \frac{No\ molecule}{N_A}$$

N_A يمثل عدد افوكادرو ويساوي 6.02×10^{23} جسيم

ثالثا : حجم الغاز المتحرر في STP حسب العلاقة

$$n = \frac{V_L}{22.4\ L/mol}$$

رابعا : حجم الغاز المتحرر الى ظروف غير القياسية

حيث : $PV = nRT$

او

$$V = n \times \frac{RT}{P}$$ حيث $R = 0.082\ L.atm / mol. k$

العلاقة بين كمية الشحنة المارة Q وعدد الالكترونات المارة في الخلية

$$No\ electron = \mathcal{Q}_{(mole.e-)} \times 6.02\times10^{23}\ _{e/mol}$$

بعض رموز العناصر واعدادها التاكسدية

Cr +2 , +3	Mg +2	Cd +2	Zn +2	H +1	Na +1
Hg +2	Sn +2 ,+4	Ni +2	Cu +2	Cl -1	Ag +1
Ba +2	Al +3	O -2	Co +2	Au +3	K +1
Ca +2	Bi +3	Sb +3	Mn +2	Pb +2 , +4	Fe +2 , +3

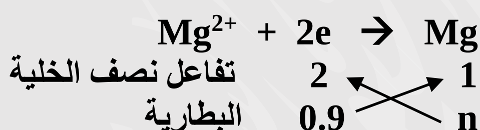
مثال 4 – 9 : لتفاعل نصف الخلية الاتي $Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$ احسب عدد غرامات المغنسيوم التي يمكن انتاجها من فلز المغنسيوم عند امرار تيار شدته 25A لفترة ساعة واحدة 1hr علما ان الكتلة الذرية للمغنسيوم تساوي 24g . ما عدد ذرات المغنسيوم المترسبة عند الكاثود تحت نفس الظروف

الحل

$$t = 1_{hr} \times \frac{3600\ S}{1hr} = 3600\ S$$

$$\mathcal{Q}\,(mole\,.\,e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$\mathcal{Q} = \frac{25\ A \times 3600s}{96500} = 0.9\ mol\ .e$$



$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$

تفاعل نصف الخلية البطارية

2 → 1

0.9 → n

$$n_{mol} = \frac{1 \times 0.9}{2} = 0.45\ mol$$

$m = n \times M_{g/mol}$

$m = 0.45\ mol \times 24\ g/mol = 10.8\ g$

No atom = $n \times N_A$

No atom = $0.45\ mol \times 6.023 \times 10^{23}$ atom/mol

No atom = 2.7×10^{23} atoms

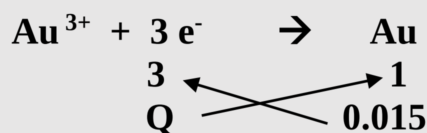
تمرين 4 – 13

ما هي شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$ لمدة 200 s ليرسب 3 g من الذهب عند الكاثود M g / mol Au = 197 g / mol

الحل

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3}{197} = 0.015\ mol$$

$$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$$



	3	1
	Q	0.015

$$Q = 3 \times 0.015 / 1 = 0.045\ mol.e$$

$$Q\,(mole\,.\,e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500_{\ C / mole}}$$

$$0.045 = \frac{I_A \times 200\ s}{96500}$$

$$I = 21.7\ A$$

تمرين 4 – 14

محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزه 0.2 M وحجمه 600 mL امرر فيه تيار كهربائي شدته 96.5A احسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس

الحل

n الاولية = M × V

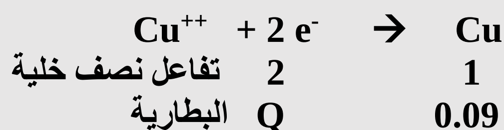
n الاولية = 0.2 mol/ L × 0.6 L= 0.12 mol

عدد المولات المترسبة = عدد المولات الاولية – عدد المولات المتبقية

عدد المولات المترسبة = 0.12 - 0.03

عدد المولات المترسبة = 0.09 مول

$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$$



تفاعل نصف خلية	2	1
البطارية	Q	0.09

$$Q = \frac{2 \times 0.09}{1} = 0.18\ mole\,.\,e$$

$$Q\,(mole\,.\,e-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$0.18 = \frac{96.5A \times t_s}{96500} \Rightarrow t = 180\ s$$

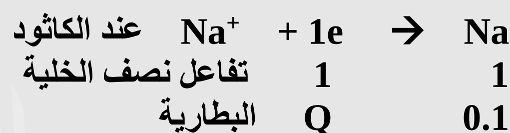
أسئلة اثرائية محلولة

س / امرر تيار شدته 10 A في خلية تحليل كهربائي تحتوي على منصهر NaCl . احسب الزمن اللازم لترسيب 2.3 g من الصوديوم عند الكاثود ثم احسب حجم غاز الكلور المتحرر عند الانود في STP

$M_{Na} = 23\ g/mol$

الحل :

$$n_{mol} = \frac{m_g}{M\ g/mol} = \frac{2.3}{23} = 0.1\ mol$$



عند الكاثود $Na^+ + 1e \rightarrow Na$

تفاعل نصف الخلية	1	1
البطارية	Q	0.1

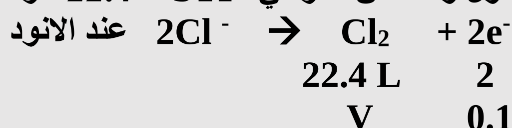
$$Q = \frac{1 \times 0.1}{1} = 0.1\ mole\ .\ e^-$$

$$Q\ (mole\ .\ e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$0.1 = \frac{10_A \times t_s}{96500}$$

$$t = 965\ s$$

حجم مول واحد من غاز في STP = 22.4 لتر



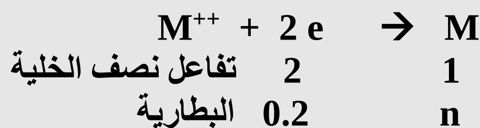
عند الانود $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

22.4 L	2
V	0.1

$$V_{cl} = \frac{22.4 \times 0.1}{2} = 1.12\ L$$

س/ أمرر 0.2mol من الالكترونات في منصهر أحد الأملاح ثنائية التكافؤ فترسب 2.4 g من الفلز إحسب 1 - الكتلة الذرية للعنصر. 2 - شدة التيار إذا علمت أن زمن الترسيب ساعتان وأربعون دقيقة وخمس ثوان

الحل



$M^{++} + 2e \rightarrow M$

تفاعل نصف الخلية	2	1
البطارية	0.2	n

$$n = 0.1\ mole$$

$$n = m\ /\ M$$

$$0.1\ mole = 2.4\ g\ /\ M$$

$$M = 24\ g/mol$$

$$t_s = 2 \times 3600 + 40x60 + 5 = 9605\ S$$

$$Q\ (mole\ .\ e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$0.2 = \frac{I_A \times 9605}{96500}$$

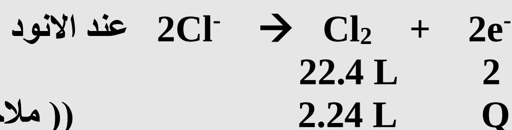
$$I = 2\ Ampere$$

اثراء معلوماتك

نوع المحلول	عند الأنود	عند الكاثود	المتبقي في المحلول
NaCl	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	NaOH
$CuSO_4$	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$	H_2SO_4
H_2SO_4	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	H_2SO_4
Na_2SO_4	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	Na_2SO_4

س/ امرر تيار في خلية ألكتروليتية تحتوي على محلول NaCl لتحضير هيدروكسيد الصوديوم فكان حجم Cl_2 المتحرر في في الظروف القياسية 2.24 L ما وزن NaOH التي تحصل عليها M = 40 g/mol

الحل

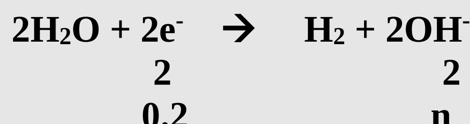


عند الانود $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

22.4 L	2
2.24 L	Q

((ملاحظة : يمكن استخدام الحجم المولي بدلا من مولات الغاز))

$Q = 0.2$ mol.e وعند الكاثود يحدث التفاعل الاتي



$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

2	2
0.2	n

$$n_{OH} = n_{NaOH} = \frac{0.2 \times 2}{2} = 0.2 \text{ mol}$$

$$m_{NaOH} = n \text{ mol} \times M \text{ g / mol}$$

$$m_{NaOH} = 0.2 \text{ mol} \times 40 \text{ g / mol} = 8 \text{ g}$$

عند تحليل محلول ملح الطعام كهربائيا فانه يتحرر غاز الكلور عند الانود بينما يتحرر غاز الهيدروجين عند الكاثود حيث يتفاعل الماء عند الكاثود محررا الهيدروجين وايونات الهيدروكسيد التي تتحد مع ايونات الصوديوم المتبقية في المحلول لتشكل هيدروكسيد الصوديوم .

س/ أمرر تيار شدته 2 Ampere في محلول من كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 لمدة 9650 S أحسب عدد جزيئات غاز الأوكسجين المتحررة عند الانود .

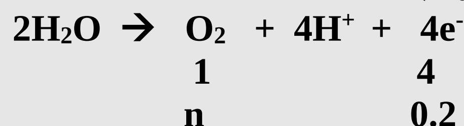
الحل

$$Q(\text{mole . e}^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$Q = \frac{2A \times 9650}{96500}$$

$$Q = 0.2 \text{ mole . e}^-$$

عند الانود يحدث التفاعل



$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

1	4
n	0.2

$$n_{mol\ O_2} = \frac{0.2 \times 1}{4} = 0.05 \text{ mole}$$

$$No_{molecule\ O_2} = n_{mol\ O_2} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$No_{molecule\ O_2} = 0.05 \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$No_{molecule\ O_2} = 0.301 \times 10^{23} \text{ molecule}$$

ملاحظة :

1- عند تواجد الايونات الاتية مع الماء في خلية تحليل كهربائي فان الماء هو الأقوى باحتكار قطب الانود لتحرير غاز الاوكسجين والايونات هي



NO_3^- , $SO_4^=$, $CO_3^=$

2- عند تواجد الايونات الموجبة الاتية مع الماء فان الماء هو الأقوى في احتكار الكاثود لتحرير غاز الهيدروجين

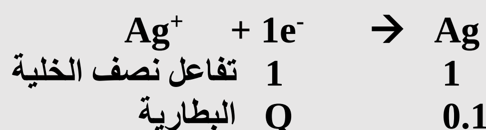


Na^+ , K^+ , Li^+

س / أمرر تيار شدته 10 Ampere لغرض طلاء قطعة معدنية بـ 10.8 g من الفضة .احسب زمن ترسيب الفضة وزمن مرور التيار الكلي إذا علمت أن 80 % من الكهربائية المارة في الدائرة قد استهلكت في ترسيب الفضة $M = 108\ g / mol$

الحل :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10.8}{108} = 0.1\ mol$$



	Ag^+	$+ 1e^-$	$\rightarrow Ag$
تفاعل نصف الخلية		1	1
البطارية		Q	0.1

$$Q = \frac{0.1 \times 1}{1} = 0.1\ mole\ .\ e^-$$

الكهربائية اللازمة لترسيب الفضة $Q = 0.1\ mol.\ e$

$$Q\ (mole\ .\ e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$0.1 = \frac{10A \times t_s}{96500}$$

$t = 965\ s$

% النسبة المئوية × كمية الكهربائية الكلية = كمية الكهربائية المستهلكة لترسيب الفضة

80/100 × كمية الكهربائية الكلية = 0.1 mol.e

كمية الكهربائية المستهلكة لترسيب الفضة = كمية الكهربائية الكلية × النسبة المئوية

0.8 × كمية الكهربائية الكلية = 0.1 mol. e

كمية الكهربائية الكلية= 0.125 mol . e

$$Q\ (mole\ .\ e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$0.125\ mol.\ e = \frac{10A \times t_s}{96500}$$

$t_s = 1206.25\ s$

س / تم تحليل محلول يحتوي على 2.68 g من سيانيد الفضة AgCN لغرض ترسيب الفضة على الكاثود في خلية تحليل كهربائي وذلك بإمرار 9.65 أمبير Ampere . إحسب الوزن المتبقي من AgCN بعد مرور 100 s ، $M_{AgCN} = 134\ g/mol$

الحل

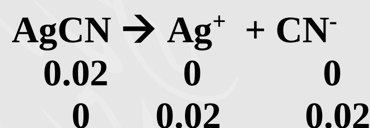
$$Q\ (mole\ .\ e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$Q = \frac{9.65_A \times 100_s}{96500}$$

$Q = 0.01\ mole\ .\ e^-$

$n_{AgCN} = m_g\ /\ M_{g/mol}$

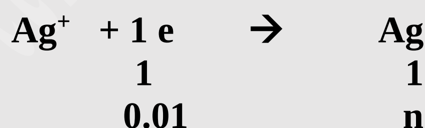
$n_{AgCN} = 2.68_g\ /\ 134_{g/mol} = 0.02mol$



$AgCN \rightarrow Ag^+ + CN^-$

AgCN	Ag^+	CN^-
0.02	0	0
0	0.02	0.02

اذن عدد مولات ايون الفضة الاولية = 0.02 mole
نجد عد د مولات الفضة المترسبة



$Ag^+ + 1e \rightarrow Ag$

Ag^+	Ag
1	1
0.01	n

$n_{mol} = 0.01\ mole$

المتبقي $n_{mol} = 0.02 - 0.01e = 0.01mole$

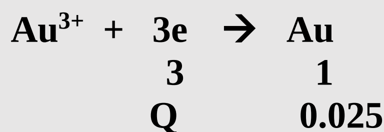
وتمثل ايضا عد مولات سيانيد الفضة المتبقية

$m_{AgCN} = 0.01mole \times 134\ g/mol$

المتبقية $m\ AgCN = 1.34\ g$

سؤال / ماهو التيار اللازم لترسيب 5 g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح الذهب (M = 197 g/mol)

الحل



$$n = \frac{m}{M} = \frac{5\ g}{197g/mol} = 0.025\ mol$$

$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$

$3e$	Au
3	1
Q	0.025

$Q = 0.075\ mole\ .\ e$

$$0.075 = \frac{I_A \times (1 \times 3600)_s}{96500}$$

$I_A = 2.01\ A$

سؤال / تنبأ فيما اذا سيجري التفاعل التالي تلقائيا كما هو مكتوب عند 298 k .



$Co + Fe^{++} \rightarrow Fe + Co^{++}$

$E^o_{co2+/co} = -0.28\ V$, $E^o_{zn++/zn} = -0.44\ V$

الحل



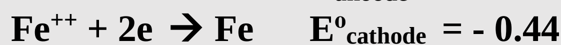
$Co + Fe^{++} \rightarrow Fe + Co^{++}$

زاد عدد تاكسد الكوبلت من صفر الى +2 اذن يعاني تاكسدا

نقص عدد تاكسد الحديد من +2 اى صفر اذن يعاني اختزالا



$Co \rightarrow Co^{++} + 2e \qquad E^o_{anode} = +0.28$



$Fe^{++} + 2e \rightarrow Fe \qquad E^o_{cathode} = -0.44$



$Co + Fe^{++} \rightarrow Fe + Co^{++}$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+0.28) + (-0.44)$

$E^o_{cell} = -0.16\ V$

الخلية لا تعمل اذن لا يجري التفاعل تلقائيا كما هو مكتوب .

10-4: البطاريات

أولاً : بطارية الخزن الرصاصية

الاستعمال : تستعمل في تشغيل السيارات وكثير من المعدات الكهربائية والصناعية .

مميزاتها : 1- يمكن شحنها . 2- تعمل في محيط حامضي . 3- جهدالخلية الواحدة منها حوالي (2) فولت .

تركيبها : 1- يتكون انودها من الرصاص الاسفنجي .
2- يتكون كاثودها من اوكسيد الرصاص .
3- محلولها الالكتروليتي هو حامض الكبريتيك , كثافته 1,29 غم \ سم^3 .

عملها : (تفاعل نصفي الخلية والتفاعل الكلي للخلية)


عند الانود (تأكسد) $Pb + HSO_4^- \longrightarrow PbSO_4 + + 2e^-$


عند الكاثود (اختزال) $PbO_2 + SO_4^- + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

التفاعل العام للخلية


التفاعل العام للخلية $Pb + PbO_2 + 2H_2 SO4^- \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

علل / تزداد كمية الماء نتيجة استعمال بطارية الخزن الرصاصية .
الجواب / بسبب استهلاك جزء من حامض الكبريتيك .

- باستعمال الخلية يستهلك جزء من حامض الكبريتيك فتزداد كمية الماء مما يؤدي إلى انخفاض كثافة الحامض . وبقياس كثافة المحلول يمكن معرفة حالة الخلية فيما إذا كانت مشحونة أم لا .
- عند شحن النضيدة يمرر تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح النضيدة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب كبريتات الرصاص من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه .

ثانياً : البطارية الجافة (خارصين – كربون)

استعمالها : تستعمل في اجهزة الراديو والحاسبات والمسجلات .

مميزاتها : 1- لايمكن شحنها . 2 - تفاعلاتها معقدة . 3 - تعطي جهداً مقداره 1,48 فولت .

تركيبها :
1- انودها يتكون من الخارصين وعجينة من كلوريد الخارصين .
2- كاثودها يتكون من الكرافيت و ثنائي اوكسيد المنغنيز والكربون .

عملها :


عند الانود (تأكسد) $Zn + 2\,OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$


عند الكاثود (اختزال) $2MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2MnO(OH) + 2OH-$


تفاعل الخلية $Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2MnO(OH)$

4-11: حلول أسئلة الفصل الرابع (الكهربائية)

س 4-2 : احسب ثابت فارادي وبين وحداته ؟

الجواب : هو شحنة مول واحد من الالكترونات ويحتوي الواحد F عدد افوكادرو N_A من الشحنات (6.023×10^{23}) من الشحنات وعليه فالفاراداي F يساوي حاصل ضرب شحنة الالكترون e C في عدد افوكادرو N_A

$$F = N_A \times e\,C$$

$$F = 1.6 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$F = 96487\ C/mol \approx 96500\ C/mol$$

س 4-3 / أي المواد في الازواج الاتية هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية اذا علمت ان

$E_{Br_2/Br^-} = +1.07V$, $E_{Au^{3+}/Au} = +1.50V$

$E_{Cr^{3+}/Cr} = -074V$, $E_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40\ V$

أ - Br_2 ام Au^{3+} ب – H_2 ام Ag^+ ج – Cd^{2+} ام Cr^{3+}

الحل

أ – يعد Au^{3+} افضل لان جهد اختزاله اعلى فيعاني اختزالا ويسبب اكسدة Br_2



ب - يعد Ag^+ افضل لان جهد اختزاله اعلى فيعاني اختزالا



ج – يعد Cd^{2+} افضل عامل مؤكسد لانه يعاني اختزال



س 4-5

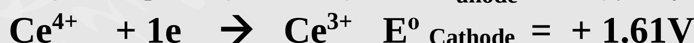
عند الظروف القياسية 25 C , 1atm اي تفاعل سيجري تلقائيا في محلول مائي يحتوي على ايونات Fe^{3+}, Fe^{2+} و Ce^{2+} , Ce^{3+} ؟ احسب ΔG° و K_{eq} لهذا التفاعل

$E^o_{Fe^{3+};Fe^{2+}} = +0.77\ v$ $E^o_{Ce^{4+};Ce^{3+}} = +1.61\ V$

الحل

لكي يحصل تفاعل تلقائيا أي تفاعل اكسدة واختزال نختار للكاثود المادة التي جهد اختزالها الاعلى وللانود المادة التي جهد اختزالها الاوطأ وعليه سنختار القطب Ce^{3+} ; Ce^{4+} كاثودا بينما نختار القطب Fe^{3+} ; Fe^{2+} انودا ونقلب إشارة جهد اختزاله .







$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

$$E^o_{cell} = (-0.77V) + (+1.61V) = +0.84\ V$$

الخلية تعمل اذن التفاعل تلقائي عندما يكون قطب Ce^{3+} ; Ce^{4+} كاثودا بينما القطب Fe^{2+} ; Fe^{3+} انودا

$$\Delta G^o = -\,n F E^o_{cell}$$

$$\Delta G^o = -\,1 \times 96500\ C/mol \times (+0.84\ V)$$

$$\Delta G^o = -\,81060\ J/mol$$

$$E^o_{Cell} = \frac{0.026}{n} \times \ln K_{eq}$$

$$+0.84 = \frac{0.026}{1} \times \ln K_{eq}$$

$$\ln K_{eq} = 32.31$$

$$K_{eq} = 1.07 \times 10^{14}$$

$$\ln x = 2.303 \log x$$

$$\ln k = 32.31$$

$$2.303 \log k = 32.31$$

$$\log k = 14$$

$$K = \log^{-} 14$$

$$K = 1 \times 10^{14}$$

ملاحظة : الاختلاف في الناتج النهائي يعود الى تقريب القيمة 2.303 في العلاقة $\ln x = 2.303 \log x$

س 7-4 : احسب E^o_{cell} و E_{cell} و ΔG لكل من التفاعلات


اولا: $Mg + Sn^{2+} \rightarrow Mg^{++} + Sn$ علما $E^o_{Sn2+/Sn} = -0.14\ V$ $E^o_{Mg++/Mg} = -2.37V$

0.04 M 0.05 M

الحل :


$Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e \quad E^o_{anode} = +2.37\ V$

$Sn^{++} + 2e \rightarrow Sn \quad E^o_{Cathode} = -0.14\ V$


$Mg + Sn^{2+} \rightarrow Mg^{++} + Sn$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+2.37\ V) + (-0.14\ V)$

$E^o_{cell} = +2.23V$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{++}]}{[Sn^{++}]}$$

$$E_{Cell} = +2.23V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]}$$

$E_{Cell} = +2.23V - 0.013 \ln 1.25$

$E_{Cell} = +2.23\ V - 0.013 \times 0.223 = 2.227\ V$

$\Delta G = -\ n F E_{cell}$

$\Delta G = -\ 2 \times 96500\ C/mol \ x\ 2.227\ V$

$\Delta G = -429811\ J/mol$


ثانيا : $3Zn + 2Cr^{3+} \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Cr$ علما $E^o_{zn2+/zn} = -0.76\ V$ و $E^o_{Cr3+/Cr} = -0.74\ V$

0.01 0.001

الحل


$3Zn \rightarrow 3Zn^{2+} + 6e\ 2e \quad E^o_{anode} = +0.76\ V$


$2Cr^{3+} + 6e \rightarrow 2Cr \quad E^o_{Cathode} = -0.74\ V$

بالجمع


$3Zn + 2Cr^{3+} \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Cr$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+0.76\ V) + (-0.74\ V)$

$E^o_{cell} = +0.02V$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{++}]^3}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E_{Cell} = +0.02V - \frac{0.026}{6} \ln \frac{[0.001]^3}{[0.01]^2}$$

$E_{Cell} = +0.02V - 0.004 \ln 10^{-5}$

$E_{Cell} = +0.02\ V - 0.004 \times -11.5 = 0.07\ V$

$\Delta G = -\ n F E_{cell}$

$\Delta G = -\ 6 \times 96500\ C/mol \times 0.07\ V$

$\Delta G = -40530\ J/mol$

س 4 – 8

احسب E°_{cell} للخلية المكونة من نصفي تفاعل Zn/Zn^{2+} و SHE كم سيكون جهد الخلية E_{cell} اذا كان




$E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$ V $[H^+] = 1.8$ M , $P_{H2} = 1atm$ و $[Zn^{2+}] = 0.45M$



الحل : بما أن جهد اختزال قطب الهيدروجين اكبر اذن يعتبر كاثودا بينما يعتبر قطب الخارصين انودا

$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e \quad E^{o}_{anode} = +0.76$ V

$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 \quad E^{o}_{Cathode} = 0.0$ V

$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{++} + H_2$

$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$

$E^{o}_{cell} = (+76\ V) + (0.0\ V) = +0.76$ V

$$E_{Cell} = E^{o}_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{++}]}{[H^{+}]^2}$$

$$E_{Cell} = +0.76\ V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.45]}{[1.8]^2}$$

$E_{Cell} = +0.76 - 0.013 \times \ln 0.14 = +0.79$

س 4- 9 : ما الفرق بين الخلية الكلفانية وخلايا التحليل الكهربائي ؟ تمت الاجابة عليه صفحة 258

س 4-10/ احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e$

فاذا تم جمع 0.08L من O_2 عند 25 C وضغط 755 mm فاحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول

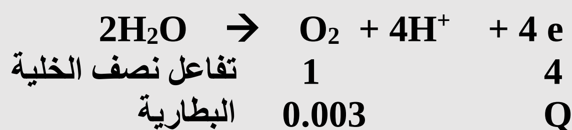
الحل

$$P = 755\ mm \times \frac{1\ atm}{760\ mm} = 0.99\ atm$$

$P V = n R T$

$0.99 \times 0.08 = n \times 0.082 \times 298k$

$n = 0.003$ mole



	$2H_2O \rightarrow$	$O_2 + 4H^{+}$	$+ 4e$
تفاعل نصف الخلية		1	4
البطارية		0.003	Q

$$Q = \frac{4 \times 0.003}{1} = 0.012\ mol.\ e$$

وتمثل عدد مولات الالكترونات التي يجب امرارها

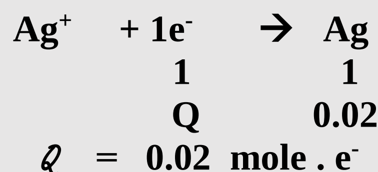
س 4 – 11 : يسري تيار كهربائي لفترة 3.75 hr خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي تحتوي الخلية الاولى محلول $AgNO_3$ في حين تحتوي الثانية على محلول $CuCl_2$ وخلال هذا الزمن ترسب 2 g من الفضة(M = 108 g/mol)في الخلية الاولى
أ – كم عدد غرامات النحاس(M = 64 g/mol) التي ستترسب في الخلية الثانية ؟
ب – ما قيمة التيار الساري بالامبير ؟

الحل

أ / عند كاثود الخلية الاولى

$$n = m_g \div M_{g/mol}$$

$$n = 2g \div 108\ g/mol = 0.02\ mole$$

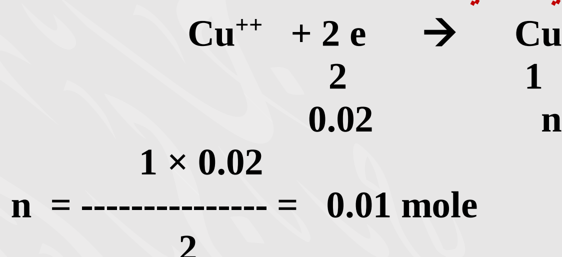


$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$$

	1	1
	Q	0.02

$$Q = 0.02\ mole \cdot e^-$$

عند كاثود الخلية الثانية



$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$$

	2	1
	0.02	n

$$n = \frac{1 \times 0.02}{2} = 0.01\ mole$$

$$m_g = n \times M_{g/mol}$$

$$m_{cu} = 0.01\ mol \times 64\ g/mol = 0.64\ g$$

ب / ايجاد قيمة التيار

$$t_s = 3.75\ hr \times 3600 s/hr = 13500\ s$$

$$Q\ (mole \cdot e^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

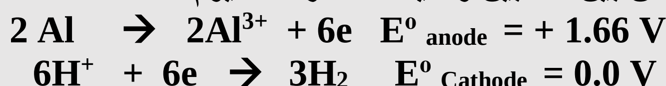
$$0.02 = \frac{I_A \times 13500\ s}{96500}$$

$$I = 0.14\ A$$

س 4 – 12 : بين ايهما يحرر الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففة اذا علمت ان $E^o_{Au^{3+}/Au} = +1.5\ V$, $E^o_{Al^{3+}/Al} = -1.66\ v$

الحل

يتحرر غاز الهيدروجين عند الكاثود وعلية سنختار للانود قطبا جهد اختزاله الاوطأ (جهد تاكسده عالي) من بين القطبين وعليه سنختار الالمنيوم



$$2\,Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e \quad E^o_{anode} = +1.66\ V$$
$$6H^+ + 6e \rightarrow 3H_2 \quad E^o_{Cathode} = 0.0\ V$$

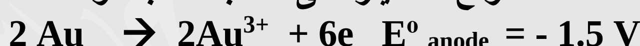


$$2Al + 6H^+ \rightarrow 3H_2 + 2Al^{3+}$$

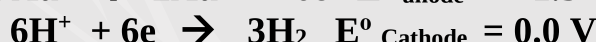
$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (+1.66\ V) + (0.0\ V)$$
$$E^o_{cell} = +1.66\ V$$

الخلية تعمل اذن الاختيار مقبول

اما اذا وقع الاختيار على الذهب كقطب انود



$$2\,Au \rightarrow 2Au^{3+} + 6e \quad E^o_{anode} = -1.5\ V$$



$$6H^+ + 6e \rightarrow 3H_2 \quad E^o_{Cathode} = 0.0\ V$$



$$2Au + 6H^+ \rightarrow 3H_2 + 2Au^{3+}$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (-1.5\ V) + (0.0\ V) = -1.5\ v$$

الخلية لا تعمل اذن الاختيار غير مقبول

س 4 – 13

هل يجري تفاعل الخلية التالية المعبر عنها ادناه تلقائيا ام لا ؟



$E^o_{Br_2/Br} = -1.07\ V$, $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77\ v$

$Pt \mid Fe^{2+}_{(1M)} ; Fe^{3+} \parallel Br^-_{(1M)} \mid Br_{2\,(1atm)} \mid pt$

الحل

نكتب تفاعل الانود والكاثود على ضوء ما معبر عن الخلية كتابة



$$2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2e \quad E^o_{anode} = -0.77\ V$$



$$Br_2 + 2e \rightarrow 2\,Br^- \quad E^o_{Cathode} = +1.07\ V$$



$$2\,Fe^{2+} + Br_2 \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2Br^-$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (-0.77\ V) + (+1.07\ V)$$

$$E^o_{cell} = +0.3\ V$$

الخلية تعمل اذن يجري التفاعل تلقائيا

س 4- 14: احسب جهد قطب الهيدروجين في 25 C وضغط 1atm اذا علمت ان PH محلوله الالكتروليتي = 1 ln100 =4.6

الحل



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$
$$0.1$$
$$[H^+] = 10^{-PH}$$
$$[H^+] = 0.mol / L$$

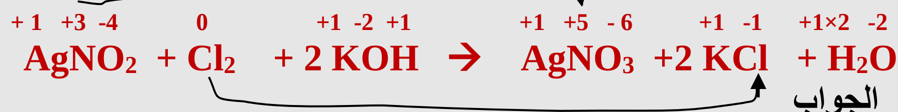
$$E_{H_2} = E^\circ_{H^+/H} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$E_{H_2} = 0 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{0.01}$$

$$\ln 100 = 4.606$$

$$E_{H_2} = -0.013 \times 4.606 = 0.0598\ V$$

س 4- 15 : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الاتي



$$\overset{+1\ +3\ -4}{AgNO_2} + \overset{0}{Cl_2} + 2\,\overset{+1\ -2\ +1}{KOH} \rightarrow \overset{+1\ +5\ -6}{AgNO_3} + 2\,\overset{+1\ -1}{KCl} + \overset{+1\times2\ -2}{H_2O}$$

الجواب

عناصر كل من الفضة والاوكسجين والهيدروجين والبوتاسيوم لم تعاني تغيرا في اعداد تاكسدها

زاد عدد تاكسد النتروجين من 3+ الى 5+ اذن يعاني تاكسدا و نقص عدد تاكسد الكلور من صفر الى – 1

نستنتج ان $AgNO_2$ يعتبر عامل مختزل لانه يعاني تاكسدا بينما يعتبر الكلور عامل مؤكسد لانه يعاني اختزالا.

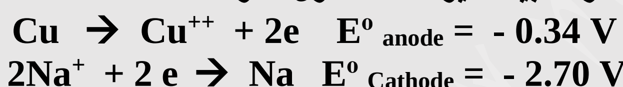
س 4 - 16

هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في اناء من النحاس

$E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34V$, $E^o_{Na^+/Na} = -2.70V$

جواب

نجعل الاناء(النحاس) قطب الانود ونغير اشارة جهد اختزاله بينما ايونات المحلول كاثودا



$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e \quad E^o_{anode} = -0.34\ V$

$2Na^+ + 2\,e \rightarrow Na \quad E^o_{Cathode} = -2.70\ V$



$Cu + 2Na^+ \rightarrow Cu^{++} + 2\,Na$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (-0.34\ V) + (-2.70\ V)$

$E^o_{cell} = -3.04\ V$

الخلية لا تعمل اذن يمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء النحاس .

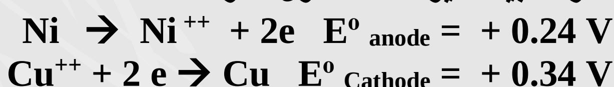
س 4-17

هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ في اناء من النيكل ام لا يمكن ذلك بين ذلك مع ذكر السبب

$E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34V$, $E^o_{Ni^+/Ni} = -0.24V$

الحل

نجعل اناء النيكل قطب الانود ونغير اشارة جهد اختزاله بينما ايونات المحلول كاثودا



$Ni \rightarrow Ni^{++} + 2e \quad E^o_{anode} = +0.24\ V$

$Cu^{++} + 2\,e \rightarrow Cu \quad E^o_{Cathode} = +0.34\ V$



$Cu^{++} + Ni \rightarrow Cu + Ni^{++}$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (+0.24\ V) + (+0.34\ V$

$E^o_{cell} = +0.58\ V$

الخلية تعمل اذن لا يمكن الحفظ لحصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء االنيكل

س 4- 18 : ما هو التيار بالامبير اللازم لترسيب 5 g من الذهب(M = 197g/mol) في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي ملح الذهب حالة التاكسد للذهب +3

الحل

$$n_{Au} = \frac{m}{M} = \frac{5}{197} = 0.025\ mol$$

$Au^{+3} + 3e \rightarrow Au$

تفاعل نصف الخلية 3 1

البطارية Q 0.025

$$Q = \frac{3 \times 0.025}{1} = 0.075\ mol.e$$

$t_s = 1\ h \times 3600\ s/h = 3600s$

$$Q = \frac{I \times t}{96500} \Longrightarrow I = 2.01\ Amper$$

س 4- 19

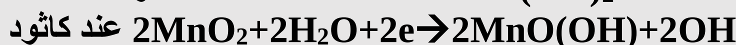
مم يتكون انود وكاثود البطارية الجافة ؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتها .

الجواب

يتكون انودها من الخارصين وكاثودها من الكرافيت

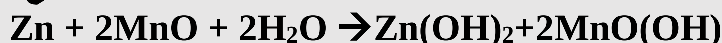


عند الانود $Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e$



عند كاثود $2MnO_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow 2MnO(OH) + 2OH$

بالجمع



$Zn + 2MnO + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2MnO(OH)$

المواصفات

1 – تعطي جهدا مقداره 1.48 V

2- غير قابلة للشحن

3 – تستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب

س 4-20 / لماذا يجب ان يكون جهد الخلية موجب ؟

الجواب / يكون التفاعل تلقائي عندما تكون قيمة الطاقة الحرة سالبة وحيث ان جهد الخلية يرتبط مع الطاقة الحرارة بالعلاقة

$\Delta G = - nF E_{cell}$ **او** $\Delta G^\circ = - nF E^\circ_{cell}$

اذن يجب ان يكون جهد الخلية موجب لكي تكون الطاقة الحرة سالبة

س 4 – 21

احسب تركيز ايون الخارصين في محلول قطب الخارصين اذا كان جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي 0.82 V –

$\ln 100 = 4.6 \quad E^o_{Zn^{++}/Zn} = - 0.76\ V$

الحل



$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \quad E^o_{Zn^{++}/Zn} = - 0.76\ V$

$$E_{Zn} = E^o_{Zn^{++}/Zn} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Zn^{++}]}$$

$$- 0.82V = - 0.76\ V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[Zn^{++}]}$$

$$- 0.06 = - 0.013 \times \ln \frac{1}{[Zn^{++}]}$$

$$4.6 = \ln \frac{1}{[Zn^{++}]}$$

$$\frac{1}{[Zn^{++}]} = 100 \qquad [Zn^{++}] = 0.01\ M$$

س 4 – 22

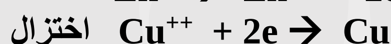
احسب جهد خلية دانيال اذا علمت ان تركيز كبريتات الخارصين 0.1 M وتركيز كبريتات النحاس 0.01 M في درجة 25 C وان جهد الخلية القياسي يساوي 1.1 V

الحل

كاثود خلية دانيال هو قطب النحاس بينما انودها قطب الخارصين



تاكسد $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$



اختزال $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$



$Zn + Cu^{++} \rightarrow Cu + Zn^{++}$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{++}]}{[Cu^{++}]}$$

$$E_{Cell} = 1.1 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[0.01]}$$

$$E_{Cell} = 1.1 - 0.013 \ln 10$$

$$E_{Cell} = 1.1 - 0.013 \times 2.303 = 1.07$$

س 4 – 23

اي تفاعل هو تفاعل اكسدة – اختزال


(1 $Al_2O_3 + 6\ HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$


(2 $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$


(3 $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$


(4 $SiBr_4 + 3\ H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HBr$


(5 $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

(1 لا يحصل تفاعل اكسدة – اختزال

(2 تفاعل اكسدة واختزال

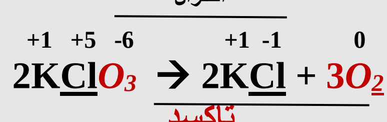

تفاعل اكسدة $2Na \rightarrow Na^+ + 2e$


تفاعل اختزال $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$

بالجمع


$2Na + Cl_2 \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$

(3 يحصل تفاعل اكسدة – اختزال


اختزال

+1 +5 -6   +1 -1   0

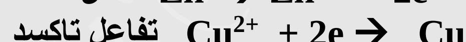
$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$

تاكسد

(4 لا يحصل تفاعل اكسدة – اختزال

(5 تفاعل اكسدة – اختزال


تفاعل اكسدة $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$


تفاعل تاكسد $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

س 4 – 24

خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة الحرارة 25 C


$Cu^{2}{}_{(0.1M)} + Cd \rightarrow Cu + Cd^{2+}{}_{(0.1M)}$

وجهدها القياسي يساوي +0.74 V احسب التغير في الطاقة الحرة .

الحل


عند الانود $Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e$


عند الكاثود $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$


$Cd + Cu^{++} \rightarrow Cu + Cd^{++}$

$E^o_{cell} = +0.74\ V$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Cd^{++}]}{[Cu^{++}]}$$

$$E_{Cell} = +0.74\ V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{0.1}{0.01}$$

$E_{Cell} = +0.74\ V - 0.013 \ln 10$

$E_{Cell} = +0.74\ V - 0.013 \times 2.303$

$E_{Cell} = 0.71\ V$

$\Delta G = -\ n F\ E_{Cell}$

$\Delta G = -\ 2 \times 96500 \times 0.71 = -\ 137030\ J/mol$

س 4-25 احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة 25 C


$Mg|\ Mg^{2+}{}_{(1M)}\ ||\ Br^-{}_{(0.1M)}|\ Br_2\ {}_{(1atm)}$

الحل


$Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e \quad E^o_{anode} = +\ 2.37\ V$


$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^- \quad E^o_{Cathode} = +\ 1.07\ V$


$Mg + Br_2 \rightarrow Mg^{++} + 2Br^-$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (\ +2.37\ ) + (+1.07 = +\ 3.44\ V$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{++}][Br^-]^2}{1 \times 1}$$

$$E_{Cell} = +3.44\ V - \frac{0.026}{2} \ln [1 \times (0.1)^2]$$

$E_{Cell} = +3.44\ V - 0.013 \times \ln [1 \times (0.1)^2]$

$E_{Cell} = +\ 3.5\ V$

$\Delta G = -\ n F\ E_{Cell}$

$\Delta G = -\ 2 \times 96500 \times 3.5 = -\ 675500\ J / mol$

س 4 – 27 خلية فولتائية في درجة 25 C تفاعلها العام


$Sn^{++} + Ni \rightarrow Sn + Ni^{++}$

اذا علمت ان جهد الخلية غير القياسي يساوي +0.17 V احسب تركيز ايونات النيكل

$E^o_{Sn^{++}/Sn} = -\ 0.14\ V \quad E^o_{Ni^{++}/Ni} = -\ 0.25\ V$

الحل


$Ni \rightarrow Ni^{++} + 2\ e \quad E^o_{anode} = +\ 0.25\ V$


$Sn^{++} + 2e \rightarrow Sn \quad E^o_{Cathode} = -\ 0.14\ V$


$Sn^{++} + Ni \rightarrow Sn + Ni^{++}$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$E^o_{cell} = (\ +0.25\ ) + (-\ 0.14\ ) = +\ 0.11\ V$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{++}]}{[Sn^{++}]}$$

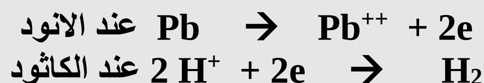
$$+0.17 = +0.11 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{++}]}{[\,1\,]}$$

$+0.06 = -\ 0.013 \times \ln [Ni^{++}]$

$\ln [Ni^{++}] = -\ 4.6 \Rightarrow [Ni^{++}] = 0.01\ M$

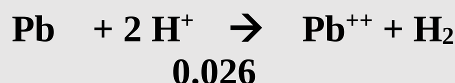
س 4 - 26 / ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة 25 C علما ان $K_{eq} = 2.3 \times 10^4$
وان التفاعل العام للخلية $Pb + 2H^+_{(1M)} \rightarrow Pb^{++}_{(0.01M)} + H_2$
$\ln 2.3 \times 10^4 = 10$

الحل



عند الانود $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$

عند الكاثود $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$



$$Pb + 2H^+ \rightarrow Pb^{++} + H_2$$

$$E^o_{Cell} = \frac{0.026}{n} \times \ln K_{eq}$$

$$E^o_{Cell} = \frac{0.026}{2} \times \ln 2.3 \times 10^{-4}$$

$$E^o_{Cell} = 0.013 \times 10 = 0.13\ V$$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Pb^{++}]}{[H^+]^2}$$

$$E_{Cell} = +0.13 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[1]^2}$$

$$E_{Cell} = +0.13 - (0.013 \times \ln 0.01)$$

$$E_{Cell} = +0.19\ V$$

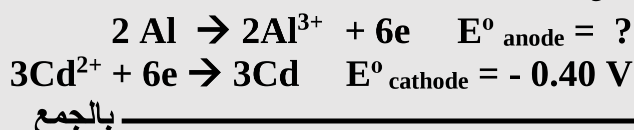
$$\Delta G = -nF\ E_{Cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \times +0.19$$

$$\Delta G = -36670\ J/mol$$

س 4 – 28 / للخلية الاتية $Al \mid Al^{3+}_{(1M)} \parallel Cd^{2+}_{(1M)} \mid Cd$ اذا علمت ان جهد الخلية القياسي يساوي 1.26 V وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي 0.40 - احسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم .

الحل



$2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e \qquad E^o_{anode} = ?$

$3Cd^{2+} + 6e \rightarrow 3Cd \qquad E^o_{cathode} = -0.40\ V$

بالجمع



$$2Al + 3Cd^{2+} \rightarrow 3Cd + 2Al^{3+}$$

$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$

$1.26\ V = E^o_{anode} + (-0.40\ V)$

$E^o_{anode} = +1.66\ V$ يمثل جهد تاكسد الالمنيوم

جهد تاكسد الالمنيوم = جهد اختزاله و بعكس الاشارة

اذن $E^o_{Al^{+++}/Al} = -1.66\ V$

س4- 29

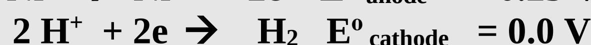
خلية كلفانية في درجة 25 C احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1atm من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه 0.01 M احسب الاس الهيدروجيني لمحلول قطب الهيدروجين اذا علمت ان مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية – 48 .25 KJ/mol وان جهد اختزال قطب النيكل القياسي – 0.25 v

الحل

من ملاحظة قيمتي جهدي اختزال القطبين فان قطب الهيدروجين سيكون للكاثود بينما قطب النيكل انودا



$$Ni \rightarrow Ni^{++} + 2e \quad E^o_{anode} = +0.25\ V$$



$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad E^o_{cathode} = 0.0\ V$$



$$2H^+ + Ni \rightarrow Ni^{++} + H_2$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$

$$E^o_{cell} = +0.25\ V + 0.0 = +0.25\ V$$

$$\Delta G = -nF\,E_{Cell}$$

$$-48250 = -2 \times 96500 \times E_{Cell}$$

$$E_{Cell} = 0.25\ V$$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{++}]}{[H^+]^2}$$

$$0.25\ V = 0.25V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[H^+]^2}$$

$$0.0 = -0.013 \times \ln \frac{[0.01]}{[H^+]^2}$$

$$0 = \ln \frac{[0.01]}{[H^+]^2}$$

$$[H^+]^2 = \frac{0.01}{1}$$

$$[H^+] = 0.1\ M$$

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 10$$

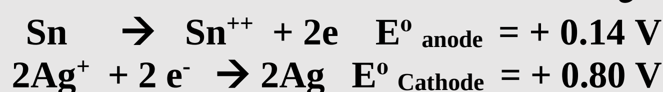
$$pH = 1$$

س 4- 30

اذا علمت ان جهد الخلية الاتية $Sn|\ Sn^{2+}_{(1M)}\ ||\ Ag^{+}_{(1M)}|\ Ag$ عند درجة 25 C يساوي 0.9992 V جد تركيز ايونات القصدير Sn^{2+} في محلول القطب علما ان قطب الفضة في ظروفه القياسية .

$E_{Ag^+/Ag} = +0.80V \quad , E_{Sn^{2+}/Sn} = -\ 0.14V$

الحل



$Sn \rightarrow Sn^{++} + 2e \qquad E^o_{\ anode} = +\ 0.14\ V$

$2Ag^{+} + 2\ e^{-} \rightarrow 2Ag \qquad E^o_{\ Cathode} = +\ 0.80\ V$



$Sn + 2Ag^{+} \rightarrow Sn^{++} + 2Ag$

$E^o_{cell} = E^o_{\ anode} + E^o_{\ cathode}$

$E^o_{cell} = (+\ 0.14\ V) + (+\ 0.80\ V)$

$E^o_{cell} = +\ 0.94\ V$

$$E_{Cell} = E^o_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Sn^{++}]}{[Ag^{+}]^2}$$

$$0.9992 = +\ 0.94 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Sn^{++}]}{[\ 1]^2}$$

$0.0592 = -\ 0.013 \times \ln\ [Sn^{++}]$

$\ln\ [Sn^{++}] = -\ 4.5 \Longrightarrow [Sn^{++}] = 0.01\ M$

س 4-31

امرر تيار كهربائي شدته 10A خلال 965 s في خلية تحليل كهربائي تحتوي كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علما ان الكتلة الذرية للنحاس = 63 ؟

الحل

$$Q\ (mole\ .\ e^{-}) = \frac{I_A \times t_s}{96500\ C\ /\ Mole}$$

$$Q = \frac{10_A \times 965_s}{96500}$$

$Q = 0.1\ mole\ .\ e^{-}$

$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$

2   1

0.1   n

$n = 0.05\ mol$

$m = n\ mol \times M\ g\ /\ mol$

$m = 0.05 \times 63$

$m = 3.15g$

$No\ atom = n\ (mol) \times N_A$

$No\ atom = 0.05 \times 6.02 \times 10^{23}$

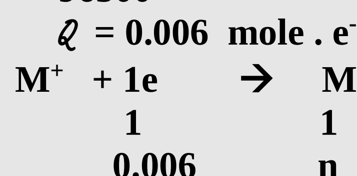
$No\ atom = 3.01 \times 10^{22}$ atoms

س 4 – 32 / يترسب 0.648 g من احد الفلزات احادي التكافؤ على الكاثود عند امرار تيار كهربائي شدته 3 A لمدة 3 min و 13 s في محلول احد الاملاح لذلك الفلز احسب الكتلة الذرية للفلز المترسب

$$Q\ (mole\ .\ e^{-}) = \frac{I_A \times t_s}{96500\ C\ /\ Mole}$$

$$Q = \frac{3_A \times (3 \times 60 + 13)_s}{96500}$$

$Q = 0.006\ mole\ .\ e^{-}$



$M^{+} + 1e \rightarrow M$

1   1

0.006   n

$n = 0.006\ mol$

$m = n \times M$

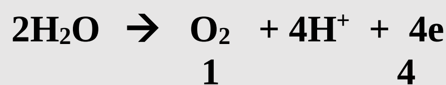
$0.648 = 0.006 \times M \Longrightarrow M = 108g/mol$

س 4 - 33

احسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولى لغاز الاوكسجين في STP

الحل

$$n = \frac{V}{22.4\ L} = \frac{2 \times 22.4}{22.4} = 2mol$$



$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e$

1   4

2   Q

$$Q = \frac{2 \times 4}{1} = 8\ mole\ .\ e^{-}$$

N_O electrone $= Q \times N_A$

N_O elect $= 8 \times 6.02 \times 10^{23}$ e

N_O electrone $= 48.16 \times 10^{23}$ e

س 4 – 34

احسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2hr و 520s في خلية تحليل الماء كهربائيا لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والاوكسجين على قطبي الخلية .

الحل

حسب التفاعل $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ فان جزيئتان من H_2 تتحرران وجزيئة واحدة تتحرر من O_2

نفرض عدد جزيئات الاوكسجين = N

اذن عدد جزيئات الهيدروجين = 2 N

$2N + N = 36.12 \times 10^{21}$

عدد جزيئات الاوكسجين $N = 12.04 \times 10^{21}$ molecules

عدد جزيئات الهيدروجين $= 24.08 \times 10^{21}$ molecules

$\text{No molecule} = n_{mol} \times N_A$

$24.08 \times 10^{21} = n \times 6.02 \times 10^{23}$

$n = 0.04$ mole

عند الكاثود $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

2	1
Q	0.04

$Q = 0.08$ mol.e

$$Q\,(\text{mole . e}^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$0.08 = \frac{I_A \times (2 \times 3600 + 520)\,s}{96500}$$

$I_A = 1$ Ampere

س 4 – 35

اراد احد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فامرر تيار كهربائي شدته 10A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب على الخاتم لوحظ انه خلال 9.65 s ان 75% من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب ؟ الكتلة الذرية للذهب 197 g/mol فما كتلة الذهب المترسب؟

الحل

$$Q\,(\text{mole . e}^-) = \frac{I_A \times t_s}{96500}$$

$$Q = \frac{10_A \times 9.65_s}{96500_{C/mol}}$$

$Q = 0.001$ mole . e^-

الكهربائية المستهلكة = الكهربائية الكلية × النسبة المؤية

$Q = 0.001 \times 0.75 = 0.00075$ mole . e

تفاعل نصف الخلي $Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$

3	1
0.00075	n

$$n = \frac{1 \times 0.00075}{3} = 0.00025 \text{ mol}$$

$m = n \times M$

$m = 0.00025\text{mol} \times 197$ g/mol

$m = 0.05$ g



س 4 – 36

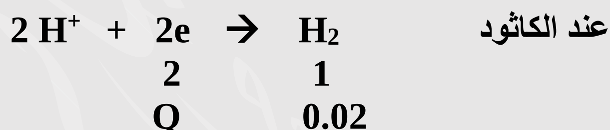
عند امرار 0.2 mol .e في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر 0.448 L من الهيدروجين في STP احسب كتلة النحاس المترسبة

الكتلة الذرية للنحاس = 63

الحل

توضيح : كمية الكهربائية 0.2 mol .e هي كمية الكهربائية الكلية والتي استخدمت في ترسيب جميع النحاس وتحرر 0.448 L من غاز الهيدروجين وعليه يستوجب ايجاد كمية الكهربائية التي استخدمت في تحرير الهيدروجين وكمية الكهربائية التي استخدمت في ترسيب النحاس .

الحل



$$n = \frac{V}{22.4\ L} = \frac{0.448}{22.4} = 0.02\ mol$$

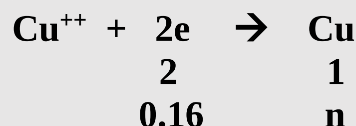
عند الكاثود

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

	2	1
	Q	0.02

$$Q = \frac{2 \times 0.02}{1} = 0.04\ mol.e$$

لترسيب النحاس $Q = 0.2 - 0.04 = 0.16\ mol.e$



$$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$$

	2	1
	0.16	n

$n = 0.08$ mole

$m_{cu} = n \times M$

$m_{cu} = 0.08\ mol \times 63 g/mol = 5.04\ g$

س 4 – 37 : احسب ثابت الاتزان للتفاعل



$$Sn + Pb^{++} \rightarrow Sn^{++} + Pb$$

$E^{o}_{sn++/sn} = -\ 014\ V$, $E^{o}_{pb++/pb} = -\ 013\ V$

الحل



$$Sn \rightarrow Sn^{++} + 2e \quad E^{o}_{anode} = +\ 014\ V$$



$$Pb^{++} + 2e \rightarrow Pb \quad E^{o}_{Cathode} = -\ 013\ V$$



$$Sn + Pb^{++} \rightarrow Sn^{++} + Pb$$

$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$

$E^{o}_{cell} = (+\ 0.14\ V) + (-\ 013\ V)$

$E^{o}_{cell} = +\ 0.01\ V$

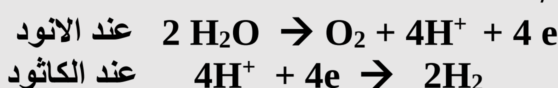
$$E^{o}_{Cell} = \frac{0.026}{n} \times \ln K_{eq}$$

$$+\ 0.01\ V = \frac{0.026}{2} \times \ln K_{eq}$$

$\ln K_{eq} = 0.77 \Rightarrow K_{eq} = 2.16$

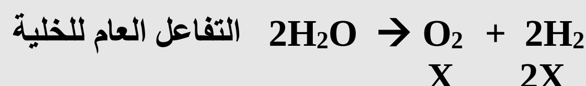
س 4 -38 / في خلية تحليل كهربائي في STP تم امرار تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانية فتحرر غازي الهيدروجين والاوكسجين عند قطبي الخلية وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يساوي 0.0672 L اكتب معادلتي نصف الخلية والتفاعل العام لها ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار

الحل /



عند الانود $2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4\,e$

عند الكاثود $4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2$



التفاعل العام للخلية $2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$

$X \qquad 2X$

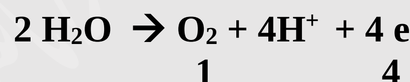
$X + 2X = 0.0672$

حجم الاوكسجين المتحرر $X = 0.0224\ L$

ومنه نجد حجم الهيدروجين المتحرر $= 0.0448\ L$

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{22.4\ L/mol}$$

$$n_{O_2} = 0.001\ mol$$



$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4\,e$$

$1 \qquad 4$

$0.001 \qquad Q$

$$Q = 0.001 \times 4 = 0.004\ mol.e$$

$$Q = \frac{I \times t}{96500}$$

$$t = 3 \times 60 + 13 = 193\ s$$

$$0.004 = \frac{I \times 193}{96500}$$

$$I = 2\ Amper$$

س 4-39

خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال بالماء المقطر فانخفض جهد القطب بمقدار 0.0592 V عن جهده القياسي احسب تركيز ايونات القطب حينئذ .

$\ln 94.63 = 4.55$

الحل

قطب كاثود خلية دانيال يمثله قطب النحاس



$$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$$

$$E_{Cu} = E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} - 0.0592$$

$$E_{Cu} = E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} - 0.0592 = E^{\circ}_{Cu^{+2}/Cu} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$-0.0592 = -\frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

$$\ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} = 4.55$$

$$\ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} = \ln 94.63$$

$$\frac{1}{[Cu^{+2}]} = 94.63$$

$$[Cu^{+2}] = 0.01\ M$$

س 4 – 39

هل يحدث التفاعل الاتي في الظروف القياسية بصورة تلقائية ام لا ؟ $2Cr + 3Zn^{++} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Zn$

$E^o_{cr3+/cr} = -0.74\ V$, $E^o_{zn++/zn} = -0.76\ V$

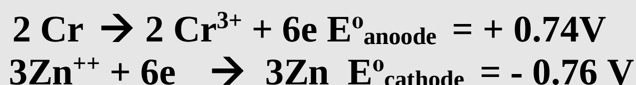
الحل



$$\overset{0}{2Cr} + \overset{+2}{3Zn^{++}} \rightarrow \overset{+3}{2Cr^{3+}} + \overset{0}{3Zn}$$

زاد عدد تاكسد الى 3 + اذن يعاني تكسدا

نقص عدد تاكسد الخارصين الى صفر ا يعاني اختزالا



$$2Cr \rightarrow 2Cr^{3+} + 6e \quad E^o_{anoode} = +0.74V$$
$$3Zn^{++} + 6e \rightarrow 3Zn \quad E^o_{cathode} = -0.76\ V$$



$$2Cr + 3Zn^{++} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Zn$$

$$E^o_{cell} = E^o_{anode} + E^o_{cathode}$$
$$E^o_{cell} = (+0.74\ V) + (-0.76\ V)$$
$$E^o_{cell} = -0.02\ V$$

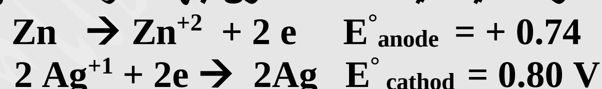
جهد الخلية سالب اذن الخلية لا تعمل في الاتجاه الامامي أي لا يحدث تفاعل في هذه الحالة.

سؤال 4-40 / اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^\circ_{Ag+/Ag} = 0.80\ V$, $E^\circ_{Zn++/Zn} = -0.74$
اجب عما ياتي :

1 – ماذا تتوقع اذا عملت خلية فولتائية تحتوي على قطبي الخارصين والفضة في محاليل من الكتروليتاتهما تركيز كل منهما 1M واي من اللوحين تقل كتلته واي منهما تزداد كتلته ؟ ولماذا ؟

الحل

كاثود الخلية سيمثله الفضة كون جهد اختزاله الاعلى بينما انودها سيمثله الخارصين



$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e \quad E^\circ_{anode} = +0.74$$
$$2Ag^{+1} + 2e \rightarrow 2Ag \quad E^\circ_{cathod} = 0.80\ V$$



$$2Ag^{+1} + Zn \rightarrow 2Ag + Zn^{+2}$$

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathod}$$
$$E_{cell} = 1.54\ V$$

جهدالخلية موجب والخلية تعمل وان الخارصين تقل كتلته كونه يعاني تاكسدا حيث تتحول ذراته الى ايونات تذوب في المحلول بينما الفضة تزداد حيث تحدث عندها عملية اختزال فتتحول ايوناتها الى ذرات تترسب على سطح الفضة .

2 – ما قيمة الطاقة الحرة لخلية فولتائية من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضة في محلول من ايونات الفضة تركيزه 0.1M

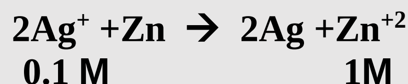
كاثود الخلية سيمثله الفضة كون جهد اختزاله الاعلى بينما انودها سيمثله الخارصين



$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e \quad E^{\circ}_{anode} = +0.74$$



$$2Ag^{+1} + 2e \rightarrow 2Ag \quad E^{\circ}_{cathod} = 0.80\ V$$



$$2Ag^{+} + Zn \rightarrow 2Ag + Zn^{+2}$$

0.1 M 1M

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathod}$$

$$E_{cell} = 1.54\ V$$

$$E_{Cell} = E^{o}_{Cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{++}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

$$E_{Cell} = 1.54 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{0.01}$$

$$E_{Cell} = 1.54 - 0.013 \times 4.6$$

$$E_{Cell} = 1.5\ V$$

$$\Delta G = -\ n F\ E_{Cell}$$

$$\Delta G = -\ 2 \times 96500 \times 1.5$$

$$\Delta G = -289500 \quad J / mol$$

اسئلة اثرائية في الكهربائية

س1: بيّن التفاعلات الآتية فيما اذا كانت تفاعلات تأكسد واختزال ام تفاعلات غير تأكسد واختزال


$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$


$$2NO_3^- + 3S^= + 8H^+ \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O$$


$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$


$$AgCl + NaNO_3 \rightarrow NaCl + AgNO_3$$

س2/ خلية فولتائية قطباها قياسيان هما الفضة والخارصين , أكتب تفاعلها العام , واحسب جهدها القياسي ثم عبر عنها كتابةً $E^o_{Ag+/Ag} = + 0.80\ V$ $E^o_{Zn++/Zn} = - 0.76\ V$.

س3/ للخلية $Co \mid Co^{+2}_{(1M)} \parallel Zn^{+2}_{(1M)} \mid Zn$ جهد قياسي مقداره 0.48 V احسب جهد التاكسد القياسي للكوبلت $E^o_{Zn++/Zn} = - 0.76\ V$ ج / $+ 0.28\ V$

س4 / ايهما يحرر غاز الهيدروجين من محلول ايوناته , عنصر الالمنيوم أم عنصر الذهب ؟
$E^o_{Au3+/Au} = + 1.50\ V$ $E^o_{Al\,3+/Al} = + 1.67\ V$ ج / الالمنيوم

س5/ تم ربط قطب الكلور القياسي مع قطب النيكل القياسي , بين هل يذوب الكلور عند قطبه أم لا ؟
$E^o_{Ni++/Ni} = - 0.25\ V$ $E^o_{Cl2/Cl} = + 1.36\ V$ ج / يذوب

س6 / هل يستطيع ايون الحديدوز اختزال اليود إلى ايون اليوديد حسب التفاعل


$$Fe^{+2} + 1\backslash2\ I_2 \rightarrow Fe^{+3} + I^-$$

$E^o_{I2/I-} = 0.54\ V$ $E^o_{Fe+3/Fe+2} = + 0.77\ V$ ج / لا يستطيع

س7 / يراد اكسدة فلز الكادميوم فأي الايونين تفضل استعماله ايون الفضة أم ايون النحاس ؟
$E^o_{CU++/CU} = + 0.34\ V$ $E^o_{Cd++/Cd} = - 0.40\ V$ $E^o_{Ag+/Ag} = + 0.80\ V$
ج / الفضة

س8 / اعطي لاحد الطلاب في المختبر محلول كبريتات النحاس II فقام بحفظها في إناء مصنوع من الالمنيوم . بيّن هل كان الطالب موفقاً في عمله أم لا ؟
$E^o_{Al\,3+/Al} = + 1.67\ V$, $E^o_{CU++/CU} = + 0.34\ V$ ج / غير موفق

س9/ لايصح حفظ محلول كبريتات النحاس II في إناء مصنوع من الخارصين . علل
$E^o_{Zn++/Zn} = - 0.76\ V$ $E^o_{CU++/CU} = + 0.34\ V$

س 10 : هل يذوب الكلور في محلول KI $E^\circ_{I2/I-} = 0.54\ V$, $E^\circ_{Cl2/Cl-} = 1.36V$

س11/ احسب جهد اختزال Zn^{+2} عند 25 C في الخلية التي تفاعلها $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$
$K_{eq} = 5 \times 10^{25}$ ج / $- 0.76\ V$

س12/ احسب ثابت توازن الخلية $Cd \mid Cd^{2+}_{(1M)} \parallel Cu^{2+}_{(1M)} \mid Cu$, $E_{Cell} = 0.74\ V$ ج / 10^{25}

س13/ خلية فولتائية تفاعلها العام $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ في $25\ C^o$ وان جهدها يساوي 0.25 V احسب التغير في الطاقة الحرة لها ج / 48250 J/ mol

س14/ للخلية $Pt \mid Cl_{2\,(1atm)} \mid Cl^-_{(0.1M)} \parallel Cd^{2+}_{(0.1M)} \mid Cd$ جهد مقداره (1.9 V) عند $25\ C^o$ احسب $E^o_{Cd++/Cd}$ علما أن $E^o_{Cl2/Cl} = + 1.36\ V$ ج / $- 0.40\ V$

س15/ احسب جهد خلية دانيال عند 25 C عندما يكون تركيز محلول كبريتات النحاس0.1M وتركيز محلول كبريتات الخارصين 0.01 M . $E^o_{Cu^{++}/Cu}$ =+ 0.34 V $E^o_{Zn^{++}/Zn}$ =- 0.76 V ج/ 1.129 V

س16/ في تفاعل الخلية $M + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2$ احسب قيمة pH محلول قطب الهيدروجين في اللحظة التي يتساوى فيها جهد الخلية القياسي وغير القياسي عند 25 C وضغط 1atm و $[M^{+2}]$ تساوي 0.0016 M ج/ 1.4

س17 / احسب جهد الخلية التي تفاعلها $Cd^{+2} + Cu \rightarrow Cd + Cu^{+2}$ (0.01 M) (1M) عند $25\ C^{\circ}$ حيث $K_{eq} = 10^{25}$ ج / 0.7992 v

س18/ احسب جهد الخلية التي تفاعلها العام عند درجة 25 C $Cu + 2H^+ \rightarrow H_2 + Cu^{++}$ (0.1) (0.01) إذا علمت أن ΔG° لتفاعل الكاثود = - 65.620 K J ج / + 0.34

س19 / خلية فولتائية تفاعلها العام $Zn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Zn + Cl_2$ ΔG° لها = 409 KJ -
احسب جهد الخلية التي نصفها قطب الخارصين في محلول تركيزه 0.01 M والنصف الاخر من قطب الكادميوم في محلول تركيزه 0.1 M . $E^o_{Cl_2^{++}/Cl}$ =+1.36 V $E^o_{Cd^{++}/Cd}$ =- 0.40 V
ج / 0.3899 V

س20 / خلية كلفانية في 25 C احد قطبيها الهيدروجين تحت ضغط واحد جو والاخر من النيكل فيه $[Ni^{2+}]$ = 0.01 M, احسب pH محلول HCl , إذا علمت أن الطاقة الحرة لتفاعل هذه الخلية = 48.25 KJ -
$E^o_{Ni^{++}/Ni}$ = - 0.25 V ج / 1

س 21 / محلول حامضي دالته الحامضية تساوي 2 غمر فيه لوح من الفضة بين هل يذوب اللوح علما ان $E^{\circ}_{Ag^+/Ag}$ = 0.80 V ج/ لا يذوب

س 22 / امرر تيار مقداره 10 A في محلول كبريتات النحاس فوجد أن 0.5 mol . e قد استهلكت في ترسيب جميع النحاس وتحرير 1.12 L من الهيدروجين في ضغط واحد جو ودرجة الصفر المئوي . احسب :
1- وزن النحاس المترسب . 2 - زمن الترسيب . 3- زمن تحرر غاز الهيدروجين
ج / 1 – 12.6g , 2 – 3860 S 3 - 965 S

س23 / امرر تيار شدته 2 A لمدة 15 دقيقة في محلول مشبع حجمه 500mL من NaCl في خلية تحليل كهربائي , احسب pH المحلول الناتج . ج / 12.56

س24 / ما شدة التيار المار في خلية لتحليل الماء كهربائيا لمدة ثلاث دقائق وعشرون ثانية ليتحرر غاز H_2 عند الكاثود وغازO_2 عند الانود . بحيث بلغ حجميهما في الظروف القياسية 0.45 L ج/ 9.65 A

س 25/ امرر تيار كهربائي لمدة 16 دقيقة و 5 ثوان في ماء محمض بحامض الكبريتيك فتحرر 336mL من الغازات عند القطبين فما مقدار النحاس المترسب وعدد جزيئات الأوكسجين المتحرر عند إمرار نفس التيار لمدة 96.5 S في محلول $CuSO_4$. M_{Cu} = 63 g / mol ج / $3.01x\ 10^{20}$, 0.063g
س26 / امرر 0.6 mol .e في خلية تحليل كهربائي تحتوي على محلول حجمه 2 L يحتوي على ايونات النحاس Cu^{++} بتركيز 0.1 M وايونات الفضة بتركيز 0.2 M احسب تركيز الايونات المتبقية في المحلول .
$E^o_{Cu^{++}/Cu}$ = + 0.34 V $E^o_{Ag^+/Ag}$ = + 0.80 V ج / 0.05 M

س27 / امرر تيار شدته 1A في محلول مشبع حجمه لتر من $CuSO_4$ في خلية تحليل كهربائي . احسب pH المحلول بعد مرور 16 دقيقة وخمس ثوان على عملية التحليل. ج / 2

س28/ نصف لتر من محلول 0.1 M HCl وضع في خلية تحليل كهربائي , احسب حجم غاز Cl_2 المتحرر عند الانود عند الظروف القياسية علما أن PH لمحلول الخلية أصبح 2 بعد مرور 1000 S , ثم احسب شدة التيار المار في الخلية ج / 0.504 L , 4.3425 A

س29 / نجعل القطعة المراد طلاؤها بالفضة .... لغاية الطلاء , وبإمرار 2 mol. e من الكهربائية يترسب من الفضة ما يعادل .... مول وهذا يعني مرور .... الكترون .

س30 / امرر تيار شدته 10 A لمدة 3 دقائق و 13 ثانية في محلول الكتروليتي يحتوي على ايونات فلز ثنائي التكافؤ فترسب 0.52 g ما وزن الفلز المترسب عندما يمر نصف مول من الالكترونات .

س31 \ امررت نفس الكمية من الكهرباء في خلتين متصلتين على التوالي , الاولى قطباها من النحاس في محلول يحتوي على Cu^{++} والثانية قطباها من الكروم في محلول يحتوي على Cr^{+3} فترسب 10.4 g من الكروم احسب كتلة النحاس المترسبة على كاثود الخلية الاولى $M_{Cu} = 63$ g / mol $M_{Cr} = 52$ g / mol

ج / 19 g

س32 / امرر تيار شدته 1 Ampere في خليتين مربوطتين على التوالي , الاولى قطباها من النحاس مغموران في محلول كبريتات النحاس والثانية قطباها من الفضة مغموران في محلول نترات الفضة وقد كان وزن كاثود الفضة اقل من وزن كاثود النحاس بمقدار 0.765 g احسب الزمن اللازم لجعل وزن كاثود الفضة يساوي وزن كاثود النحاس $M_{Cu} = 63$ g / mol $M_{Ag} = 108$ g / mol ج / 965

س 33: فى تجربة تحليل كهربائى لتنقية قطعة من فلز النحاس غير النقى المحتوى على شوائب الحديد الثنائى والفضة تم امرار تيار كهربى شدته 100 A امبير لمدة ربع ساعة فتناقصت كتلة الانود بمقدار 30 g بينما ازدادت كتلة الكاثود بمقدار 25.81 g , احسب النسبة المئوية للفضة الموجودة بقطعة النحاس غير النقى ؟

$M_{Ag} = 107.8$ g / mol $M_{Fe} = 55.8$ g / mol $M_{Cu} = 63.5$ g / mol

س 34: امرر تيار كهربائي في محلولين ربطا على التوالي . المحلول الاول يحتوي على كبريتات النحاس والمحلول الثاني يحتوي على كلوريد الذهب الثلاثي فتحرر في الخلية الاولى نصف عدد افكادرو من جزيئات الاوكسجين . ما مقدار وزن الذهب المترسب (M = 197 g/mol) في الخلية الثانية

س 35 / الخلية الكلفانية $Pt|H_2|H^+ || Ni^{+2} | Ni$ عند ضغط 1atm و 25° c كان الفرق بين جهدها القياسي وغير القياسي يساوي صفر. فاحسب جهد الخلية التي تفاعلها العام عند نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة وتراكيز مولارية هو $Cu + 2H^+ \rightarrow H_2 + Cu^{++}$ إذا علمت أن ΔG° لتفاعل كاثودها = - 65,666 كج ج / 0.34

س 36 /

هل يحدث التفاعل الاتي في الظروف القياسية بصورة تلقائية ام لا ؟ $2 Cr + 3Zn^{++} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Zn$

$E^o_{cr3+/cr} = -0.74$ V , $E^o_{zn++/zn} = -0.76$ V الجواب / لايحدث

س 37 / تنبأ فيما اذا سيجري التفاعل التالي تلقائيا كما هو مكتوب عند 298 k .

$Co + Fe^{++} \rightarrow Fe + Co^{++}$ $E^o_{zn++/zn} = -0.44$ V , $E^o_{co2+/co} = -0.28$ V

الجواب / الخلية لا تعمل اذن لا يجري التفاعل تلقائيا كما هو مكتوب .

قيمــةُ كلِّ إمرئٍ ما يُحســنه

2020

المساعد في

كيمياء السادس العلمي



الفرع الأحيائي

الجزء الثاني

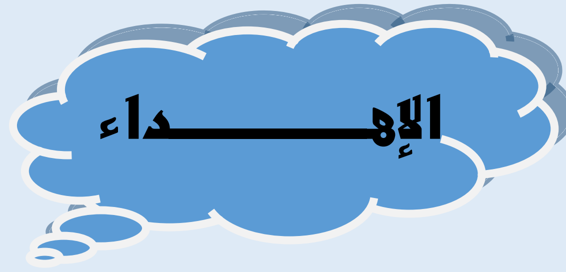
جابر اليوسف

الفصل الخامس : الكيمياء التناسقية

الفصل السادس : الكيمياء التحليلية

الفصل السابع : الكيمياء العضوية للهيدروكربونات المعوضة

الفصل الثامن : الكيمياء الحياتية



إلى مَنْ تحولتْ نبضاتُ قلبهِ إلى ترنيمةِ أغنيةٍ تحكي بقايا حلم ......

إلى مَنْ شربَ الموتَ وعبرَ النــار .. ..

أخـــــــي ....

الدراسة الفعّالة

اذا اردت الارتقاء في مستواك الدراسي لا تكن فقط متلقي للمعلومة بل كن مشاركا وباحثا عنها باستخدام شتى الوسائل المتاحة و الممكنة . عند ذاك تصبح لديك قدرات ذاتية تمكنك من احداث تغييرات فعّالة لتحقيق الارتقاء و التفوق .

1- نظم وقتك بشكل مناسب.
2- عند دراستك استشعر انك مدرسا وطالبا في نفس الوقت.
3- جزّء الفصل الى الموضوعات او النقاط التي يذكرها المنهج.
4- جزّء الموضوع قيد الدراسة الى ثلاث أجزاء.

الجزء النظري يتعلق بدراسة المفاهيم والحقائق من تعاريف و تعاليل وملاحظات وغيرها من تلك التي يتعرض لها المنهج . فسيوفر لك الإجابة لكل الأسئلة المتعلقة كما انه سيوفر لك فهما للقوانين والعلاقات الحسابية.

الجزء الثاني حفظ القوانين والعلاقات التي تتعلق بحل مسائل الموضوع .

الجزء الثالث : البدء بحل امثلة وتمارين الموضوع التي وردت في المنهج وحل بعض المسائل الاثرائية.

خطوات حل المسألة

1- اقرأ المسألة وافهمها ولا تستبق النتائج واعرف نوع المشكلة (الطلب)
2- حدد وميز بين الذي يعطى والذي يسال عنه فلكل سؤال معطيات او معلومات ومطلوب البحث عنه يأتي عادة بصيغة طلب (سؤال) مثلا (احسب. , جد. , ما مقدار . كم. الخ.)
3- يمكن ايجاد المطلوب من خلال تطبيق علاقة او قانون تمت صياغته بشكل معادلات رياضية اعطيت لها رموز تتفق مع المصطلحات الكيميائية .
4- بعد ان تكتب القانون المناسب لإيجاد المطلوب ابدأ بالبحث عن كل المعلومات التي يحتاجها القانون وفي حالة عدم اعطائها في المسالة ابحث عن علاقة جديدة او قانون يمكنك من خلاله من ايجادها لغرض التعويض في القانون الاصلي وقد تكون هناك اكثر من معلومة مجهولة لابد من ايجادها من خلال البحث عن علاقات او قوانين اخرى ومن ثم التعويض بها في القانون .
5 - قارن جوابك مع الجواب النموذجي الموجود في هذا الاعداد .

إذا أرذل الله عبداً ، حظر عليه العلم

2020

الفصل الخامس

الكيمياء التناسقية

الفرع الاحيائي

يتضمن الموضوعات الاتية

5-1: المقدمة :

أصبحت دراسة المركبات التناسقية من المجالات الرئيسية في الكيمياء اللاعضوية ، لما تتميز بالوانها المختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة ، حيث تلعب دورا مهما في الصناعة والزراعة وفي الطب والصيدلة وفي انتاج الطاقة النظيفة . من المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين B12 والكلوروفيل .
ان لمعظم العناصر الفلزية في الجدول الدوري القابلية على تكوين مركبات معقدة ، الا اننا سنقتصر على المعقدات التي تكونها بعض العناصر الانتقالية والتي تكون متخصصة في ذلك .

العناصر الانتقالية :

تسمى العناصر التي تقع بين المجموعتين الثانية والثالثة بالعناصر الانتقالية وتتميز ان الغلاف الثانوي d و f مملوء جزئيا بالاكترونات وتنقسم الى قسمين :

أ – عناصر مجموعة d او تسمى العناصر الانتقالية الرئيسية وتتألف من ثلاث دورات كل دورة تحتوي على 10 عناصر وتدعى بالسلاسل الانتقالية الاولى والثانية والثالثة .

ب – عناصر مجموعة f او تسمى العناصر الانتقالية الداخلية وتتكون من دورتين كل دورة تحتوي على 14 عنصرا وتسمى باللانثنيدات والاكتنيدات .

مميزات العناصر الانتقالية :

1 - تتميز بحالات تأكسد متعددة .
2- تتصف العديد من مركباتها بصفات بارا مغناطيسية لان اغلفتها الثانوية d و f مملوءة جزئيا بالالكترونات لذلك فان ذراتها تحتوي على الكترونات منفردة تميز هذه المواد بخاصية البارا مغناطيسية .
3- العديد من مركباتها ملونة .
4- لها ميل لتكوين ايونات او مركبات معقدة .

5-2: الملح المزدوج والمركب التناسقي

عند مزج محلولين لملحين بسيطين مستقرين بنسب مولية بسيطة ثم تبخير المحلول الناتج نحصل على حبيبات مركب اضافة
فمثلا مزج محلولي كبريات الامونيوم و كبريتات الحديدوز نحصل على ملح مور كما في المعادلة الاتية

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$$

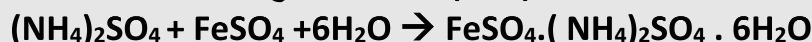
وعند مزج محلولي كبريتات النحاس مع محلول الامونيا نحصل على مركب اضافة ايضا كما في المعادلة الاتية

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow CuSO_4 .4NH_3 \quad \text{Or} \quad [Cu(NH_3)_4] SO_4$$

الا ان كلا المركبين يختلفان عن بعضهما فالاول عند ذوبانه في الماء يعطي كافة الايونات المكونة له بينما الثاني لا يعطي كافة الايونات المكونة له .. وعليه فان مركبات الاضافة يمكن تقسيمها الى قسمين :

1 -الملح المزدوج

هو مركب اضافة مستقر ينتج من اتحاد ملحين بسيطين وخواصه تختلف عن خواص كل ملح من مكوناته منفردا ويعطي عند ذوبانه كافة الايونات المكونة له حيث يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة ويمكن الكشف على كل ايون مثال $FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2O$ ملح مور


$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$$

2 – مركب تناسقي

هو مركب اضافة مستقر لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء أي ان الصفات المستقلة لقسم من ايوناته سوف تختفي . يحتوي على ايون فلزي مركزي يرتبط مباشرة بعدد محدد من الايونات او الجزيئات تسمى الليكندات .


$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4] SO_4$$

سؤال : كيف تميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي ؟
الجواب : عند ذوبان المركب التناسقي لا يعطي كافة الايونات المكونة له حيث تختفي الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له بينما الملح المزدوج يعطي عند ذوبانه في الماء كافة الايونات المكونة له .

سؤال / وضّح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ملح مزدوج ؟
يتكون المركب من مزج محلولي كبريتات الحديدII وكبريتات الامونيوم وعند ذوبانه في الماء يعطي الايونات
Fe^{2+} , $SO_4^{=}$, NH_4^+

سؤال / وضح لماذا يصنف هذا المركب كملح مزدوج $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$ ؟
يتكون من مزج محلولين لملحين بسيطين هما كبريتات البوتاسيوم وكبريتات الالمنيوم
$$Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O \rightarrow Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 24H_2O$$
عند ذوبنه في الماء يعطي الايونات K^+ , Al^{3+} ، $SO_4^{=}$

علل / يصنف المركب $CuSO_4 .4NH_3$ كمركب تناسقي (معقد تناسقي) .
لانه عند ذوبانه في الماء يعطي الايون $SO_4^{=}$, والايون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وبالتالي يعطي كشفا لايون الكبريتات ولا يعطي كشفا لايون النحاس II لان ايون النحاس يكون ضمن الايون المعقد
$$CuSO_4 .4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{=}$$

علل / اختفاء الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة للمركب المعقد .
الجواب / لان عند ذوبانه في الماء لا يعطي هذه الايونات بل تبقى ضمن الايون المعقد ..

علل : المركب $Cu(SO_4)\ 4NH_3$ لا يعطي كشفا لايون النحاس .
الجواب . لانه مركب تناسقي عند ذوبانه في الماء يبقى االنحاس ضمن المعقد التناسقي فلا يعطي كشفا .
$$Cu(SO_4)\ 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

سؤال / اعط مثالا لمركب تناسقي يتكون من ايون موجب بسيط وايون معقد سالب .
$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$
ايون معقد سالب ايون موجب بسيط

سؤال / اعط مثالا لمعقد تناسقي يتكون من ايون بسيط سالب وايون معقد موجب
$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$$
ايون بسيط سالب ايون معقد موجب

مثال 5- 1
وضّح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ كمركب تناسقي ؟
الجواب
يصنف المركب $Fe(NH_3)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج لانه يتكون من مزج محلولي كبريتات الحديد II وكبريتات الامونيوم
$$(NH_4)_2(SO_4) + Fe(SO_4) \rightarrow Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$$
عند ذوبانه في الماء يعطي ايونات NH_4^+ , $SO_4^{=}$, Fe^{2+} والتي يمكن الكشف عنها بطرائق الكشف لكل ايون
اما المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ فانه عند ذوبانه في الماء يعطي كشف لايون K^+ فقط ولا يعطي كشفا لايون Fe^{3+} و ايون CN^- لكونهما ضمن الايون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3+}$
$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3+}$$

3-5:تطور الكيمياء التناسقية

بدأت قصة الكيمياء التناسقية بعد اكتشاف المركب كلوريد سداسي امين الكوبلت الثلاثي $CoCl_3 .6NH_3$ عام 1798 م . وقد ظهرت عدة نظريات في وقتها لتفسير صفاته الفريدة والتي كانت موضع تساؤل .. كيف يكون للمركب المستقر $C\ oCl_3$ ان يتحد مع الامونيا ليعطي مركبا اخر مستقرا الا ان هذه النظريات اهملت لانها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية . من ابرز هذه النظريات هي نظرية السلسلة وقد سميت بهذا الاسم لان واضع النظرية انتهج نفس المفهوم الذي عرف عن تكوين سلاسل الكربون في الكيمياء العضوية .

نظرية السلسلة :

وهي النظرية التي تفسر تكون المركبات التناسقية بافتراض ان الليكندات ترتبط مع بعضها على شكل سلسلة على غرار السلاسل بين ذرات الكربون في المركبات العضوية وترتبط مع الايون المركزي لاشباع نوع واحد من التكافؤ .

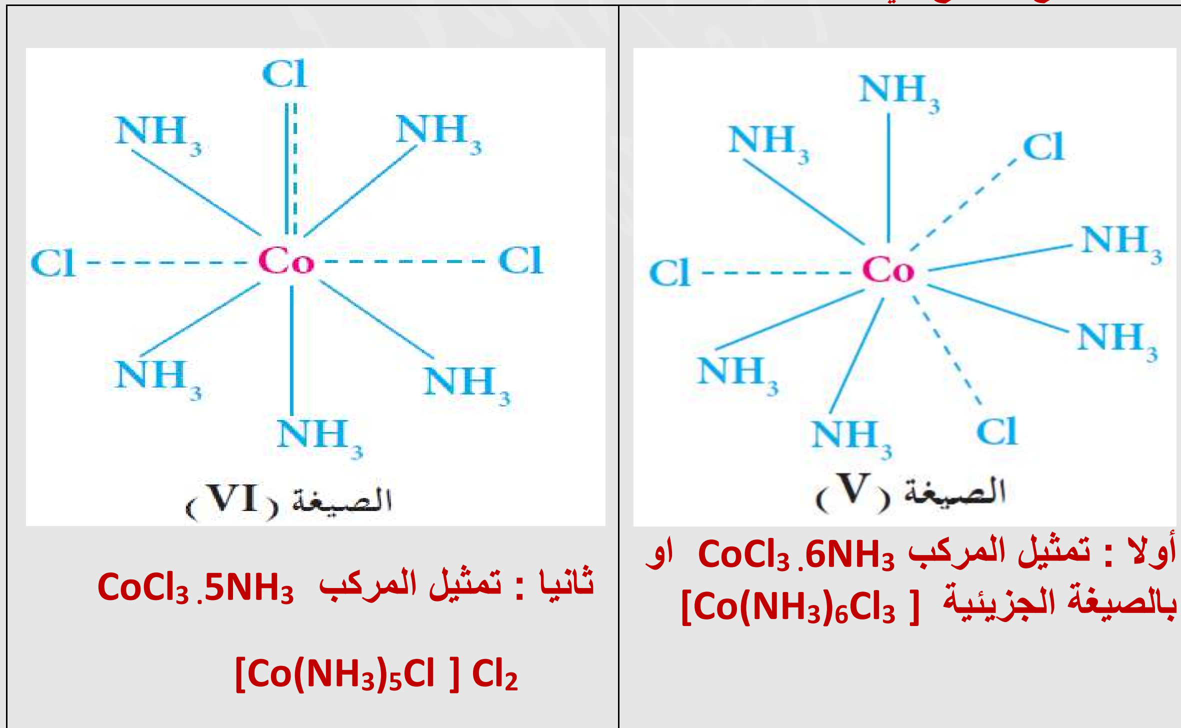
نظرية فرنر التناسقية

اول نظرية فسرت تكوين المركبات التناسقية وقد اعتمدت على الفرضيات التالية :

1- يمتلك اكثر العناصر على نوعين من التكافؤ , تكافؤ اولي متاين يمثل بخط منقط .... والذي يعرف بحالة التاكسد . وتكافؤ ثانوي غير متاين يمثل بخط متصل ـــــــــــ ويعرف بالعدد التناسقي
2- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد اشباع كلا التكافؤين حيث تتشبع التكافؤات الاولية بايونات سالبة اما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة او جزيئات متعادلة .
3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى المجال التناسقي حول ايون الفلز المركزي وهذا هو الاساس في الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية .

تمثيل فرنو التآصر بين الكوبلت وايونات الكلوريد وجزيئات الامونيا

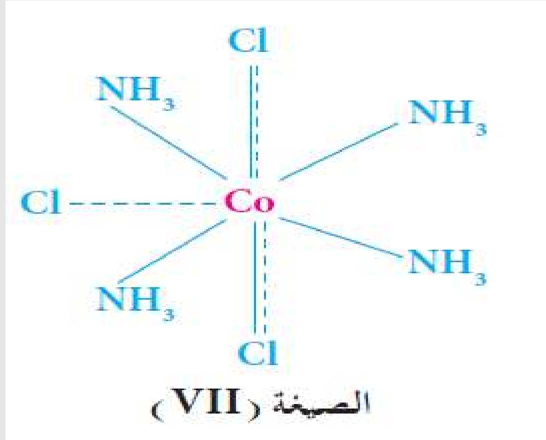
ملاحظة : راجع الشرح في الكتاب



أولا : تمثيل المركب $CoCl_3 .6NH_3$ او بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_6Cl_3\ ]$

ثانيا : تمثيل المركب $CoCl_3 .5NH_3$

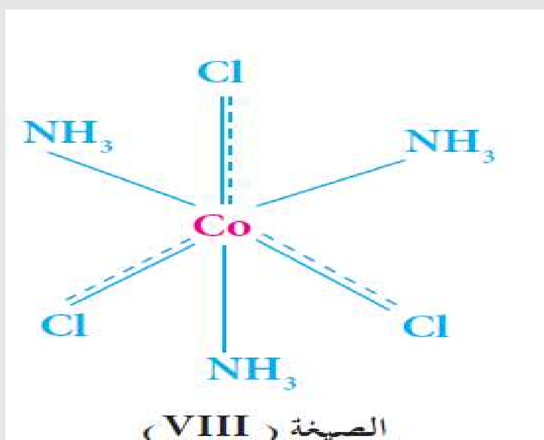
$[Co(NH_3)_5Cl\ ]\ Cl_2$



الصيغة (VII)

ثالثا : تمثيل المركب $CoCl_3 . 4NH_3$

$[Co(NH_3)_4Cl_2] Cl$



الصيغة (VIII)

رابعا : تمثيل المركب $CoCl_3 . 3NH_3$

$[Co(NH_3)_3Cl_3]$

- توقعت نظرية السلسلة ان المركب $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ في محلوله يعطي راسبا عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ولكن نظرية التناسق توقعت عدم ترسيب ايونات الكلوريد عند إضافة محلول نترات الفضة أي ان المحلول لا يتأين وهذا بعكس ما توقعته ظرية السلسلة وقد بينت النتائج العملية انه لا يتأين في المحلول مما برهن عدم صح نظرية السلسلة وعزز فرضيات نظرية التناسق.

سؤال : مثّلَ (فرنر) المركب $[Co(NH_3)_4Cl_2] Cl$ حسب النظرية التناسقية بالصيغة ....

كيفية تحديد التكافؤ الاولى والتكافؤ الثانوى للفلز المركزى فى المركب التناسقى

التكافؤ الاولي : هو حالة التاكسد (عدد الشحنات) التي يظهرها العنصر في المركب

التكافؤ الثانوي : ويمثل عدد الاواصر التناسقية التي تنشأ بين الذرات او الجزيئات(الليكندات) وبين الذرة المركزية في المركب التناسقي .

ملاحظة :

مجموع الاعداد التأكسدية (حالات التاكسد) لمكونات الايون المعقد = عدد الشحنات التي يظهرها
مجموع الاعداد التأكسدية لمكونات المركب التناسقي = صفر
العددالتناسقي للفلز المركزي = عدد الليكند الاول × عدد مخالبه + عدد الليكند الثاني × عدد مخالبه +... الخ

- المخلب يمثل مزدوج الكتروني يمكن ان يساهم به الليكند في تكوين اصرة تناسقية مع الفلز المركزي.

مثال 2-5 :

ما التكافؤ الاولي (حالة التاكسد) والتكافؤ الثانوي (العدد التناسقي) للفلز المركزي في المركبين الاتيين :

$K_4[Fe(CN)_6]$ و $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

$K_4[Fe(CN)_6]$	$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$
الحل :	الحل :
$4K + Fe + 6CN = 0$	$Cr + 6NH_3 + 3NO_3 = 0$
$(4x+1) + Fe + (6x-1) = 0$	$Cr + 0 + 3 \times -1 = 0$
$+4 + Fe - 6 = 0$	$Cr - 3 = 0$
$0 = Fe - 2$	التكافؤ الاولي $Cr = +3$
التكافؤ الاولي للحديد $Fe = +2$	عدد التناسق = عدد جزيئات الامونيا × عدد مخالبها
العدد التناسقي للحديد = عدد ايونات السيانيد × عدد مخالبها	عدد تناسق الكروم = 6 × 1 = 6
العدد التناسقي للحديد = 6 × 1 = 6	

تمرين 5-1

كم هو التكافؤ الاولي والثانوي للحديد في $K_3[Fe(CN)_6]$

الحل

$3K + Fe + 6CN = 0$

$(3x+1) + Fe + (6x-1) = 0$

$+3 + Fe - 6 = 0$

$Fe - 3 = 0$

التكافؤ الاولي للحديد $Fe = +3$

العدد التناسقي للحديد = عدد ايونات السيانيد × عدد مخالبها

العدد التناسقي للحديد = 6 × 1 = 6

امثلة تطبيقية لايجاد التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي (العدد التناسقي) للفلز المركزي.

$[Ni(CO)_4]$	$[Pt(NH_3)_4I_2]^{2+}$
الحل	الحل
$Ni + 4CO = 0$	$Pt + 4NH_3 + 2I = +2$
$Ni + 0 = 0$	$Pt + 0 + 2x - 1 = +2$
التكافؤ الاولي للنيكل $Ni = 0$	$Pt - 2 = +2$
عدد تناسق النيكل = عدد جزيئات الكربونيل × عدد مخالبها	التكافؤ الاولي $Pt = +4$
عدد التناسق = 4 × 1 = 4	عدد التناسق= عدد الليكند× عدد مخالبها
	عدد التناسق = 1x2 + 1 x4
	عدد التناسق = 6

$[Co(O\text{-}NO)_6]^{3-}$ الحل : $Co + 6\ O\text{-}NO = -3$ $Co + 6\ x - 1 = -3$ $Co - 6 = -3$ $Co = +3$	$[Co(en)_2Cl_2]_2\ SO_4$ الحل $2Co + 4\ en + 4\ cl + SO_4 = 0$ $2Co + 0 + 4\ x\text{-}1 + 1x\text{-}2 = 0$ $2Co - 4 - 2 = 0$ $2Co - 6 = 0$ $2Co = 6$ $Co = +3$ عدد التناسق= عدد الليكند×عدد مخالبها عدد التناسق = $1x2 + 2x2 = 6$	س / جد شحنة الايون المعقد $[Fe(CN)_6]^{x}$ اذا علمت ان تكافؤ الحديد في المعقد يساوي II الحل $X = 1\times+2 + 6\times -1$ $X = -4$ $[Fe(CN)_6]^{-4}$

حوامض وقواعد لويس

كل مركب متعادل او ايون سالب يمتلك زوجا الكترونيا واحدا او اكثر وغير مشارك في تكوين اصرة يعتبر من قواعد لويس اما حامض لويس فكل مركب متعادل او ايون موجب يمتلك اوربيتالا فارغا لديه استعداد لتقبل زوج الكتروني .

وبناء على ذلك يمكن ان يحدث تفاعل بين حامض لويس وقاعدة لويس ان الاصرة التي تنشا نتيجة لاشتراك مزدوج الكتروني لذرة غير مشتركة في التفاعل مع ذرة اخرى تمتلك اوربيتالا فارغا يستطيع استقباله تسمى بالاصرة التناسقية ويعبر عنها بسهم يتجه من الذرة الواهبة الى الذرة المستقبلة مثال ذلك تفاعل الامونيا مع البروتون لتكوين ايون الامونيوم .

يعتبر تفاعل الامونيا مع ايون الفلز تفاعلات بين حوامض وقواعد لويس لكون الامونيا واهبة للالكترونات اما الايون الموجب الذي تقبل المزدوج الالكتروني فيعتبر حامض لويس ونتيجة لهذا التفاعل تتكون الاصرة التناسقية ان ناتج التفاعل المتكون هو يعرف بالمعقد التناسقي .



$Ag^+ + 2\ :NH_3 \rightarrow H_3N : Ag : NH_3$

- تعتبر الليكندات قواعد لويس والذرة المركزية حامض لويس لان الليكندات واهبة للالكترونات بينما الذرة المركزية فتتقبل او تستقبل هذا المزدوج الالكتروني . مثل تفاعل الامونيا مع ايون الفضة



$Ag^+ + 2\ :NH_3 \rightarrow H_3N : Ag : NH_3$

التعرف على بعض المصطلحات

الليكند

هو جزيء او ايون سالب يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة مانحة واحدة او اكثر للمزدوجات الالكترونية الليكند احادي المخلب عندما يهب الليكند مزدوجا الكترونيا واحد وعندما يهب مزدوجين فيدعى ثنائي المخلب وعندما يهب اكثر من زوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب .

الايون المركزي :

تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة فلز مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية ترتبط كيميائيا بالليكند باصرة تناسقية تسمى هذه الذرة بالايون المركزي.

عدد التناسق :

هوعدد الجزيئات او الايونات التي ترتبط بالايون الفلزي المركزي مضروبا بعدد المخالب التي يملكها الليكند أي انه يساوي عدد الاواصر التناسقية

أي   عدد التناسق = عدد اللكندات × عدد المخالب

الايون المعقد :

صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ويحتوي على ذرة مركزية وعدد مناسب من الليكندات تحيط به وقد تكون هذه الذرة متعادلة او لها عدد تاكسد موجب او سالب اما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة او سالبة او الاثنين معا .

المعقد المتعادل :

يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتاين في الماء مثل

$[Co^{3+}(NH_3)Cl_3]$, $[Ni^0(CO)_4]$, $[Pt^{2+}(NH_3)_2Cl_2]$, $[Ni^{2+}(dmg)_2]$

مجال التناسق : (المجال الداخلي)

عبارة عن اقواس مربعة [ ] تضم بداخلها الذرة المركزية والليكندات المتصلة بها

مجال التأين او المجال الخارجي : هو الجزء الذي يقع خارج مجال التناسق

مثال للمعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ مجال التناسق يتكون من ايون الفلز المركزي Co^{3+} وست ليكندات متكونة من خمس جزيئات امونيا وايون الكلوريد اما الجزء الذي يحتوي على ايونين من الكلوريد فهو المجال الايوني

ملاحظة : المكونات التي تكتب داخل المجال الايوني هي التي تتاين وبالتالي يمكن ترسيبها باحد كواشف الترسيب.

علل / لا يمكن ترسيب المكونات التي توجد داخل مجال التناسق .

الجواب/ لان ليس لها القابلية على التأين.

قد يكون المعقد التناسقي :

1- ايون معقد موجب مثل $[Ag(NH_3)_2]^+$
2- ايون معقد سالب مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$
3- مركب تناسقي يتكون من ايون سالب بسيط (مجال ايوني) وايون معقد موجب $[Ag(NH_3)_2]Cl$
4- مركب تناسقي يتكون من ايون موجب بسيط (مجال ايوني) وايون معقد سالب $Na_2[Ni(CN)_4]$
5- معقد تناسقي يتكون من مجال تناسقي فقط $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$

4-5:انواع الليكندات

1- ليكندات احادية المخلب (احادية السن) عبارة عن ايونات سالبة او جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني الى ايون الفلز الموجب حيث تحتوي في تركيبها على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية .

امثلة لليكندات احادية المخلب

كلورو Cl^-	برومو Br^-	يودو I^-	سيانو CN^-	كربونيل CO
اكوا H_2O	مثيل امين CH_3NH_2	خلاتو CH_3COO^-	نايتروسيل NO	امين NH_3
أزيدو N_3^-	بريدين C_5H_5N		بريدين (Py) C_5H_5N	يوريا $[(NH_2)_2CO]$

امثلة اخرى من الليكندات الاحادية

ثايوسياناتو SCN^-	ايزوثايوسياناتو NSC^-	فلورو F^-	اميدو NH_2^-	نايترو NO_2^-
نايتريتو $O\text{-}NO^-$	ثايولو HS^-	ثايونيل SO	ثايو S^{2-}	اوكسو O^{2-}
ميثوكسو CH_3O	مثيل ثايو CH_3S^-	هيدروكسو OH^-	هيدرونيوم H_3O^+	هيدرازونيوم $NH_2NH_3^+$

2 - ليكندات ثنائية المخلب (ثنائية السن) عبارة عن ايونات سالبة او جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوجين الكترونيين الى ايون الفلز الموجب حيث لها القدرة على الارتباط بايون الفلز عبر اكثر من ذرة واحدة مكونة مركبات حلقية .

امثلة لليكندات ثنائية المخلب

اثلين ثنائي امين (en) $NH_2CH_2CH_2NH_2$	اوكزاليتو (اوكزالاتو) $C_2O_4^{2-}$
استيل اسيتونيت $Acac^-$ $CH_3COCHCO\ CH_3$	نتراتو NO_3^-
ثنائي مثيل كلايوكسايد dmg^- $HONCCH_3CH_3CNO^-$	كبريتاتو $SO_4^=$
كاربونيتو CO_3^{2-}	
كبريتيتو SO_3^{-2}	

3– ليكندات متعددة المخلب عبارة عن ايونات سالبة او جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوجات الكترونية الى ايون الفلز الموجب حيث تحتوي على ثلاث او اربع او اكثر من الذرات القادرة على المساهمة في اصرة تناسقية مثال ذلك
اثلين ثنائي امين رباعي خلاتو EDTA فهو ليكند سداسي لاحتوائه ست ذرات قادرة على الارتباط تناسقيا .

الليكندات الكليتية :

هي ليكندات ترتبط في موقعين او اكثر في ان واحد مع نفس الايون الفلزي

كيفية تحديد نوع وعدد الشحنات على المجال التناسقي

اولا: اذاكان المعقد عبارة عن ايون موجب نستدل عن ذلك من عدد الشحنات التي يظهرها الايون الموجب

مثال $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ عدد الشحنات الموجبة التي تظهر على الايون المعقد +2

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$,عدد الشحنات التي تظهر على الايون المعقد +3

ثانيا: اذا كان المعقد عبارة عن ايون سالب نستدل عن ذلك من عدد الشحنات التي يظهرها الايون السالب

مثال

$[Co(CN)_6]^{2-}$ عدد الشحنات السالبة التي يظهرها المعقد هي -2

$[Fe(NH_3)(NO_2)Cl_3]^{1-}$ عدد الشحنات السالبة التي يظهرها المعقد هي -1

ثالثا : اذا كان المعقد متعادل فلا يحمل شحنة موجبة اوسالبة اي عدد شحناته تساوي صفر مثال ذلك

$[Fe(CO)_5]$ عدد الشحنات التي تظهر تساوي صفر

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ عدد الشحنات التي تظهر تساوي صفر

رابعا: اذاكان المعقدالتناسقي يتكون من ايون سالب بسيط (مجال ايوني سالب)وايون معقد(مجال تناسقي) موجب فان الشحنات السالبة التي يظهرها المجال الايوني=عدد الشحنات الموجبة التي يظهرها الايون المعقد الموجب مثال : $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ عدد الشحنات الموجبة على المجال التناسقي = 3 لماذا ؟

خامسا: اذا كان المعقد التناسقي يتكون من ايون موجب بسيط (مجال ايوني) وايون معقد (مجال تناسقي) سالب .فان الشحنات الموجبة التي يظهرها المجال الايوني = عدد الشحنات السالبة التي يظهرها الايون المعقد السالب مثال : $K_3[Fe(CN)_6]$ عدد الشحنات السالبة التي يظهرها المجال التناسقي = 3 لماذا ؟



5-5: قاعدةالعددالذري الفعّال (The Effective Atomic Number Rule EAN

وهي قاعدة تفترض ان استقرارية المركبات التناسقية تتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة فيصبح المعقد التناسقي مستقرا اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز او الايون المركزي والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لاحد الغازات النبيلة وهي : الرادون $_{86}Rn$ والزينون $_{54}Xe$ والكربتون $_{36}Kr$

العدد الذري الفعّال

هو المجموع الكلي للالكترونات الموجودة على الذرة المركزية والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات.

مثال 5 - 3/ احسب العدد الذري الفعّال للمعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ وهل تنطبق قاعدة EAN عليه العدد الذري للكوبلت = 27

الحل : نجد عدد تاكسد الكوبلت بالطريقة التي سبق ذكرها

$Co^{3+} = 24e^-$

$6NH_3 = 12e^-$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} = 36e$

العدد الذري الفعال = 36 وهو يساوي العدد الذري للغاز النبيل الكربتون ولهذا المركب المعقد يكون مستقر لانه يخضع لقاعدة العدد الذري الفعال

مثال 5-4 / احسب العدد الذري الفعّال للمعقد $[CoCl_4]^{2-}$ وهل تنطبق قاعدة EAN عليه اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت = 27

الحل : نجد عدد تاكسد ايون الكوبلت ويساوي +2

$Co^{2+} = 25\ e$

$4\ Cl = 8e$

$[CoCl_6]^{2-} = 33\ e$

العدد الذري الفعّال هنا = 33 وهو لا يساوي العدد الذري لاي من الغازات النبيلة لذا لا تخضع لقاعدة العدد الذري الفعال ومع ذلك يعتبر معقد مستقر .

تمرين 5 – 2

احسب العدد الذري الفعّال للمعقدات الاتية ثم بين هل تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال

الحل



نجد العدد التاكسدي للنيكل ويساوي +2

$Ni^{2+} = 26\ e$

$3\ en = 12\ e$ (ليكند ثنائي المخلب)

$[Ni(en)_3]^{2+} = 38\ e$

العدد الذري الفعال = 38

اذن لا تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال



الحل : حسب الطريقة السابقة نجد العدد التاكسدي للرصاص

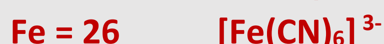
$Pd^{4+} = 42\ e$

$6\ NH_3 = 12\ e$

$[Pd(NH_3)_6]^{4+} = 54\ e$

العدد الذري الفعّال = 54 اذن ينطبق

ثالثا /



الحل : نجد اولا العدد التاكسدي للحديد ويساوي +3

$Fe^{3+} = 23\ e$

$6\ CN^- = 12\ e$

$[Fe(CN)_6]^{3-} = 35\ e$

العدد الذري الفعال = 35

اذن لا تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعّال

تمرين 3-5 1 - ما هوالعدد الذري الفعال للمعقد $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ Ni = 28 , الحل : نجد التكافؤ الاولي للنيكل ويساوي +2 Ni^{2+} = 26 e $6\ NH_3$ = 12 e ——————— $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ = 38 e العدد الذري الفعال = 38 اذن لا تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال 2 - ماهوالعدد الذري الفعال للمعقد $[Ag(NH_3)_4]^{+}$ Ag = 47 الحل : نجد التكافؤ الاولي للنيكل ويساوي +1 Ag^{+} = 46 e $4NH_3$ = 8 e ------------------------- $[Ag(NH_3)_4]^{+}$ = 54 e العدد الذري الفعّال = 54 اذن تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعّال EAN	سؤال /ما هو العدد الذري الفعال للمعقد $[Pt(Cl)_6]^{2-}$ وهل تنطبق قاعدة EAN عليه اذا علمت ان العدد الذري للبلاتين= 78 الحل : نجد العدد التاكسدي للبلاتين ويساوي +4 Pt^{4+} = 74 e $6\ Cl^{-}$ = 12 e ----------------- $[PtCl_6]^{2-}$ = 86 e العدد الذري الفعال =86 ويساوي العدد الذري لغاز الرادون النبيل ولهذا فان المركب المعقد مستقر لكونه يخضع لقاعدة العدد الذري الفعّال .

- وعلى الرغم من وجود اعداد كبيرة من المركبات المعقدة تنطبق عليها هذه القاعدة الا ان هناك عدد من المعقدات تكون مستقرة على الرغم من عدم انطباق قاعدة العدد الذري الفعال عليها .
- تعد قاعدة العدد الذري الفعال قليلة الاهمية . وذلك نتيجة الاستثناءات الكثيرة لهذه القاعدة فهناك عدد من المعقدات تكون مستقرة على الرغم من عدم انطباق قاعدة العدد الذري الفعال عليها اضافة الى ان الفلزات ذات الاعداد الفردية لا تتبع قاعدة العدد الذري الفعال باضافة ليكندات الكربونيل .
- لا تتبع الفلزات ذات الاعداد الفردية لقاعدة العدد الذري الفعّال باضافة ليكندات الكربونيل . لان الناتج النهائي سيكون عدد فردي من الالكترونات وبالتالي لا يساوي اي عدد من الاعداد 36 , 54 ,86 مهما كان عدد الكربونيلات لذلك مثل هذه المركبات تتواجد بشكل مزدوجات جزيئية (دايمرات) او متعددات جزيئية (بوليمرات) مثل المعقدات.

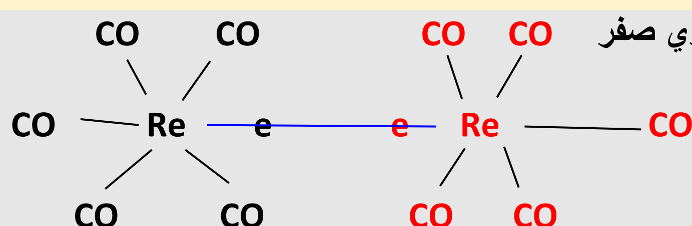
تمرين 5 - 4 / احسب العدد الذري الفعال للمعقد [Re2 (CO)10] ثم بين هل تنطبق قاعدة EAN عليه اذا علمت ان العدد الذري ل Re = 75

الحل : نجد العدد التاكسدي للربيديوم Re وبساوي صفر

Re = 75 e

Re-Re = 1

5CO = 10e



[Re2 (CO)10]= 86 e تنطبق عيه قاعدة EAN

$[Mn_2(CO)_{10}]$ العدد التاكسدي للمنغنيز = صفر Mn = 25 e Mn – Mn = 1 e 5CO = 10e $[Mn_2(CO)_{10}]$ = 36 e	$[Co_2(CO)_8]$, العدد التاكسدي للكوبلت = صفر Co = 27 e (لاحد ذرتي الكوبلت) Co - Co = 1 e (الكترون واحد مساهم من قبل الذرة الثانية) 4CO = 8 e (اربع لكندات مرتبطة بالذرة المركزية) $[CO_2(CO)_8]$ = 36

6-5: تسمية المركبات التناسقية

لغرض تسمية المركبات التناسقية فقد تم اعتماد القواعد التي اوصت بها هيئة التسمية للمركبات اللاعضوية في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) لتسمية المركبات التناسقية وكما يلي

1- عند تسمية المركب باللغة العربية نبدأ بتسمية الايون السالب اولا ثم الايون الموجب .
2- ضبط او تحديد العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للفلز المركزي كما مر سابقا .
3- عند تسمية مكونات المجال التناسقي نبدأ اولا بتسمية الليكندات واذا كانت اكثر من نوع فترتب التسمية حسب ابجدية اللغة الانكليزية يسبقها مقطع عدد الليكند (ثنائي , ثلاثي , رباعي , خماسي , سداسي) اذا كان الليكند من النوع البسيط اما اذا كان الليكند من النوع المعقد (EDTA , en , dmg .الخ ... فنستخدم المقطع بس , ترس , ...) ثم بعد هذه التسمية نبدأ باسم الفلز المركزي
4- يضاف المقطع (آت) الى نهاية اسم الفلز المركزي اذا كان المجال التناسقي سالبا او وجود ايون موجب في المجال الايوني .
5- يعبّر عن حالة التاكسد للذرة المركزية بالارقام الرومانية وتحصر بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز واذا كانت حالة تاكسد مساوية للصفر فتكتب هكذا (0) اما اذا كانت سالب واحد فتكتب (-1) .

امثلة :

$[Pt(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]SO_4$ $Pt + 4NH_3 + NO_2 + Cl + SO_4 = 0$ $y + 0 - 1 - 1 - 2 = 0$ $y - 4 = 0 \Rightarrow y = +4$ كبريتات رباعي امين كلورو نيتروبلاتينيوم (IV)	$Na[Co(CO)_4]$ $Na + Co + 4CO = 0$ $+1 + y + 0 = 0$ $0 = +1 + y \Rightarrow y = -1$ رباعي كربونيل كوبلتات (I-) الصوديوم
$[Ni(CO)_4]$ $Ni + 4CO = 0$ $y + 0 = 0 \Rightarrow y = 0$ رباعي كربونيل نيكل (0)	$Ca_2[Fe(CN)_6]$ $2Ca + Fe + 6CN = 0$ $(2x + 2) + y + (6 x -1) = 0$ $0 = +4 + y - 6 \Rightarrow 0 = y - 2 \Rightarrow y = +2$ سداسي سيانوفيرات (II) الكالسيوم
$[Ni(dmg)_2]$ $0 = Ni + 2dmg$ $0 = y + 2 x -1$ $0 = y - 2 \Rightarrow y = +2$ بس (ثنائي مثيل كلايوكسيماتو) نيكل (II)	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $Fe + 6CN = -4$ $y + 6x{-1} = -4$ $-4 = y - 6 \Rightarrow y = +2$ ايون سداسي سيانوفيرات (II) ((يمكن كتابة حديدات بدلا من فيرات)
$[Pt(NH_3)_4I_2]^{2+}$ $+2 = Pt + 4NH_3 + 2I = +2$ $+2 = y + 0 - 2 \Rightarrow y = +4$ ايون رباعي امين ثنائي يودو بلاتين (IV)	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl\ 2H_2O$ $0 = Cr + 4H_2O + 2I + Cl$ $y + 0 - 2 - 1 = 0 \Rightarrow y = +3$ لاتدخل جزيئات الماء التي تقع خارج المجال التناسقي في الحسابات كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو كروم (III) ثنائي الماء

سم المعقدات التالية

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	كلوريد سداسي امين الكروم (III)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]\ Cl$	كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو كروم (III)
$[Pt(NH_3)_4(NO_2)\ (Cl\ )]\ SO_4$	كبريتات رباعي امين كلورو نيتروبلاتينيوم (IV)
$[Pt(NH_3)_4(ONO)\ (Cl\ )]\ SO_4$	كبريتات رباعي امين كلورو نيتريتوبلاتينيوم (IV)
$NH_4\ [Cr(NH_3)_2(NCS)_4$	ثنائي امين رباعي ايزوثايوسياناتوكرومات (III) الامونيوم
$[Co\ (en)_2Cl_2]\ SO_4^=$	كبريتات ثنائي كلورو بس (اثلين ثنائي امين) الكوبلت (IV)
$Na\ [Co(CO)_4]$	رباعي كربونيل كوبلتات (I-) الصوديوم
$[Ni\ (\ CO)_4]$	رباعي كربونيل نيكل (0)
$Ca_2\ [Fe(CN)_6]$	سداسي سيانوفيرات (II) الكالسيوم
$[Fe\ (H_2O)_6\ ]\ SO_4$	كبريتات سداسي اكوا حديد (II)
$[\ Ni\ (\ dmg)_2]$	بس (ثنائي مثيل كلايوكسيماتو) نيكل (II)

تمرين 5 - 5 سم المعقدات التالية	الاجوبة
1 - $[Co\ (NH_3)_5\ H_2O\ ]\ Cl_3$	1 - كلوريد خماسي امين اكوا كوبلت (III)
2 - $Na\ [\ Co(NH_3)_4Cl_2\ ]$	2 - رباعي امين ثنائي كلورو كوبلتات (I) الصوديوم
3 - $K_2\ [\ Pt\ (Cl)\ _6]$	3 - سداسي كلوروبلاتينات (IV) البوتاسيوم
4 - $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$	4 - نترات سداسي امين كروم (III)
5 - $[Cu(en)_2]\ Cl_2$	5 – كلوريد بس (اثلين ثنائي امين) نحاس (II)
6 - $(NH_4)_2[\ Cr\ (SCN)_6]$	6 - سداسي ثايوسياناتو كرومات (IV) امونيوم

اسماء بعض المركبات والايونات المعقدة

$[Co(en)_2Cl_2]_2\ SO_4$	كبريتات ثنائي كلورو بس (اثلين ثنائي امين) الكوبلت (III)
$Ca_2\ [Fe(CN)_6\ ]$	سداسي سيانوفيرات (II) الكالسيوم
$[Fe\ (H_2O)_6\ ]\ SO_4$	كبريتات سداسي اكوا حديد (II)
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	كلوريد سداسي امين بلاتين (IV)
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	كلوريد خماسي امين كلورو بلاتين (IV)
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	كلوريد ثلاثي امين ثلاثي كلوروبلاتين (IV)
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	ثنائي امين رباعي كلورو بلاتين (IV)
$K\ [Pt(NH_3)Cl_5]$	احادي امين خماسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم
$K_2[PtCl_4]$	رباعي كلورو بلاتينات (II) بوتاسيوم
$K_2[CuCl_4]$	رباعي كلورو نحاسات (II) بوتاسيوم
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	كلوريد رباعي امين ثنائي كلورو كوبلت (III)
$K_3[Fe(CN)_6]$	سداسي سيانو فيرات (III) بوتاسيوم
$K_4[Fe(CN)_6]$	سداسي سيانوفيرات (II) بوتاسيوم
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	ايون ترس اوكزالاتو كوبلتات (III)
$K\ [\ Co(CN)\ (\ CO)_2\ NO\ ]$	ثنائي كربونيل سيانو نايتروسيل كوبلتات (0) بوتاسيوم
$[\ Co\ (\ O\text{-}NO)_6]^{3-}$	ايون سداسي نايتريتو كوبلتات (III)
$(NH_4)_3\ [\ Fe(C_2O_4)_3]$	ترس اوكزالاتو فيرات (III) امونيوم
$[Fe\ (\ CN)_6]^{4-}$	ايون سداسي سيانوفيرات (II)
$K\ [\ Cr\ (\ O)(F_4)]$	رباعي فلورو اوكسو كرومات (V) بوتاسيوم
$Na[BH(OCH_3)_3]$	ثلاثي ميثوكسيوهيدروبورات الصوديوم
$K\ [\ PtCl_3\ (C_2H_4)]$	ثلاثي كلورو اثلين بلاتينات (II) بوتاسيوم
$K_3\ [\ Fe(CN)_5NO]$	خماسي سيانو نايتروسيل فيرات (II) بوتاسيوم

$[CoCl_3(NH_3)_2(CH_3)_2NH]$	ثنائي امين (ثنائي مثيل امين) ثلاثي كلورو كوبلت (III)
$[CoCl_3(NH_3)_2(CH_3\text{-}NH_2)_2]$	ثنائي امين ثلاثي كلورو ثنائي (مثيل امين) كوبلت(III)
$[Ni(CO)_2(Pb_3P)_2]$	ثنائي كربونيل ثنائي (ثلاثي فنيل فوسفين) نيكل (0)
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	ثنائي امين رباعي كلورو بلاتين (IV)
$[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$	كلوريد رباعي امين كلورو نايترو كوبلت (III)
$[Co(NH_3)_4(ONO)Cl]Cl$	كلوريد رباعي امين كلورو نايتريتو كوبلت (III)
$K_2[Cu(CN)_4]$	رباعي سيانو نحاسات (II) بوتاسيوم
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	كلورو ثنائي امين الفضة (I)
$[Cr(OH_2)_6](NO_3)_3$	نترات هكسا اكوا كروم (III)
$Na[Al(OH)_4]$	رباعي هيدروكسي الومينات الصوديوم (فلز الالمنيوم غير انتقالي)
$[Cu(NH_3)_2(en)]Br_2$	بروميد ثنائي امين (اثلين ثنائي امين) النحاس (II)
$K_4[Ni(CN)_2(OX)_2]$	ثنائي سيانو بس اوكزالاتو نيكلات (II) البوتاسيوم
$[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$	كلوريد رباعي امين اكوا كلورو كوبلت (II)

كيفية كتابة الصيغة البنائية للمعقد التناسقي

1- تحديد عدد الايونات السالبة او عدد الايونات الموجبة في المجال الايوني خارج المجال التناسقي عن طريق التكافؤ الاولي (حالة التاكسد) والتي ظهرت للفلز المركزي .

مثال : كلوريد ثنائي برومو رباعي كربونيل الحديد (III) $[Fe(CO)_4Br_2]Cl_y$ $1 \times +3 + 4 \times 0 + 2x\ -1 + y \times -1 = 0$ $+3 - 2 - y = 0 \qquad y = 1$ اذن المركب هو $[Fe(CO)_4Br_2]Cl$	مثال اوكسو رباعي فلورو كرومات (IV) بوتاسيوم $K_y[Cr(F)_4O]$ $y \times +1 + 1 \times +4 + 4x\text{-}1 + 1 \times\text{-}2 = 0$ $+y + 4 - 4 - 2 = 0 \Longrightarrow y = 2$ المركب $K_2[Cr(F)_4O]$
مثال خماسي سيانو نايتروسيل كوبلتات (III) الصوديوم $Na_y[Co(NO)(CN)_5]$ $+1xy + 1 \times +3 + 1x0 + 5 \times -1 = 0$ $+y + 3 - 5 = 0 \Longrightarrow y = 2$ $Na_2[Co(NO)(CN)_5]$	مثال : نتريت خماسي امين كبريتاتو كوبلت (III) $[Co(NH_3)_5(SO_4)](NO_2)_y$ $0 = Co + 5NH_3 + SO_4 + y\,NO_2$ $0 = (1 \times +3) + (5 \times 0) + (1 \times -2) + (y \times -1)$ $0 = +3 - 2 - y \Longrightarrow y = 1$ $[Co(NH_3)_5(SO_4)]NO_2$

2- في حالة المعقدات التي بهيئة ايونات موجبة او سالبة يجب تحديد عدد ونوع شحنة الايون التناسقي من خلال التكافؤ الاولي للفلز المركزي وعدد وشحنة اللكندات المرتبطة بالفلز المركزي .

ايون سداسي سيانوفيرات (II) $[Fe(CN)_6]^x$ x = Fe + 6CN x = 1x+2 + 6 x -1 x = +2 – 6 ⟹ X = - 4 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ايون سداسي اكوا كوبلت (III) $[Co(H_2O)_6]^x$ $X = Co + 6\ H_2O$ X = 1 x+3 + 6 x 0 ⟹ X = +3 $[Co(H_2O)_6]^{3+}$	بس (ثنائي مثيل كلايوكسيماتو) نيكل (II) $[Ni(dmg)_2]^x$ X = Ni + 2d mg X = 1 X+2 + 2 X-1 X = +2 – 2 ⟹ x = 0 $[Ni(dmg)_2]$

7-5: نظريات التآصر في المركبات التناسقية

ان نظرية السلسلة ونظرية التناسق لتفسير بنية المعقدات التناسقية كانت مقدمة بسيطة لفهم التاصرفي المركبات التناسقية . الا ان التوسع والاهتمام نتج عنهما ثلاث نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التاصر في المعقدات التناسقية و هي: 1 - نظرية آصرة التكافؤ 2 نظرية المجال البلوري 3 – نظرية الاوربيتال الجزيئي

1 - نظرية آصرة التكافؤ (VBT) Valence Bond Theory

نظرية تصف طبيعة التاصر في المعقدات التناسقية وبموجبها تم تفسير ان المركبات التناسقية تنتج من استعمال اوربيتالات التاصر المتوفرة على الفلز لغرض تكوين اوصر تساهمية تناسقية وتحدد اعداد التناسق والاشكال الهندسية فهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية . ان نظرية اصرة التكافؤ تعد تكوين المعقد تفاعلا بين قاعدة لويس(الليكند) وحامض لويس(الفلز المركزي).

توزيع الكترونات الفلز والكترونات الليكند وبيان نوع التهجين وشكل ونوع الايون المعقد :

1 – نكتب الترتيب الالكتروني للفلز المركزي

السلسلة	التوزيع الإلكتروني
السلسلة الانتقالية الأولى	$[Ar]^{18}\ 3d^m4s^n$
السلسلة الانتقالية الثانية	$[Kr]^{36}4d^m5s^n$
السلسلة الانتقالية الثالثة	$[Xe]^{54}\ 5d^m\ 6s^n\ 4f^{14}$

السلسلة الانتقالية الاولى تبدء بالعنصر 21 وتنتهي بالعنصر 30
السلسلة الانتقالية الثانية تبدء بالعنصر 39 وتنتهي بالعنصر 48
السلسلة الانتقالية الثالثة تبدء بالعنصر 72 وتنتهي بالعنصر 80

2 – نجد العدد التاكسدي للفلز المركزي كما مر سابقا .
3 – نكتب الترتيب الالكتروني لايون الفلز ونمثل اوربيتالاته بمربعات لبيان توزيع الالكترونات الخارجية للايون .

4 - نحدد طبيعة الليكند فيما اذا كان ضاغطا او غير ضاغط (فهناك من الليكندات تحاول ان تجعل الالكترونات المنفردة والموجودة في الغلاف الخارجي لايون الفلز ان تزدوج وبعضها لا يستطيع) . وعليه فهناك ليكندات قوية واخرى ضعيفة

والليكندات الضعيفة (غير ضاغطة) تحاول ان تجعل الالكترونات منفردة وهي :

اليوديد	I^-	الكلوريد	Cl^-	الهيدروكسيد	OH^-
البروميد	Br^-	الفلوريد	F^-	الماء	H_2O

الليكاندات القوية (ضاغطة فيما عدا اعلاه) تحاول ان تجعل الالكترونات المنفردة ان تزدوج مثل

السيانيد	CN^-	نتريت	NO_2^-	كربونيل	CO
الامونيا	NH_3	اثلين ثنائي امين $NH_2CH_2CH_2NH_2$		بيريدين	C_5H_5N

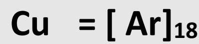
5- يكون الايون المعقد من نوع البارا مغناطيسية اذا احتوى ترتيبه على الكترونات منفردة بينما يكون من نوع دايا مغناطيسية اذا كان ترتيبه الالكتروني يحتوي على الكترونات مزدوجة .

تمرين 5 - 6 / اعتمادا على (VBT) بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد $[Cu(CN)_2]^-$ ثنائي سيانو نحاسات (I) العدد الذري للنحاس = 29

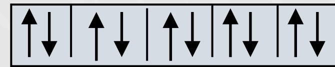
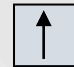
الحل



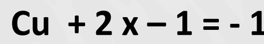
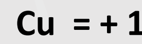
$CU = [Ar]_{18}\ 3d^{10}\ 4S^1$



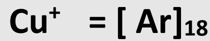
$Cu = [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4S^1$ $4P^0$

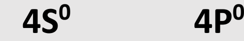




الحالة التاكسدية للنحاس

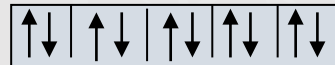



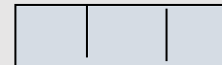
$Cu + 2x - 1 = -1$ $Cu = +1$



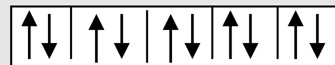
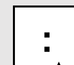
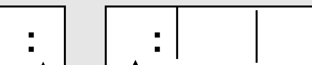
$Cu^+ = [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ $4S^0$ $4P^0$








$[Cu(CN)_2]^- = [Ar]_{18}$ $3d^{10}$ 4S 4P .

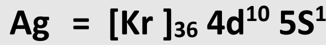




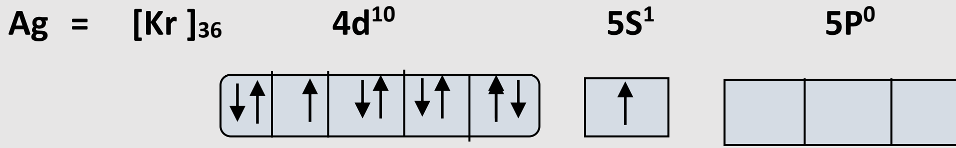


CN CN

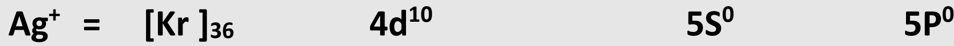
سؤال / اعتمادا على نظرية اصرة التكافؤ(VBT) بيّن توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ ونوع التهجين وشكل الايون وصفته المغناطيسية

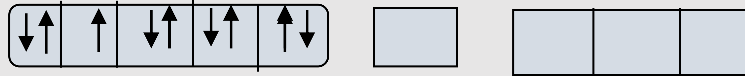
الحل / العدد الذري للفضة = 47



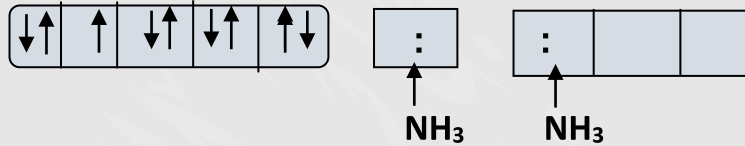


نحدد العدد التاكسدي للفضة $Ag = +1 \Longrightarrow Ag + 2 x0 = +1$









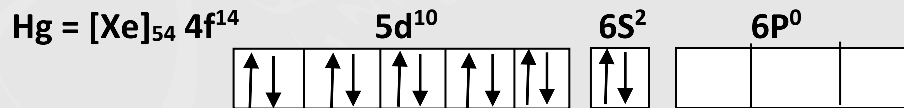
نوع التهجين SP (من اشتراك اوربيتال واحد S واوربيتال واحد من P في التاصر)

شكل الايون المعقد خطي صفة الايون دايا مغناطيسي (نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة)

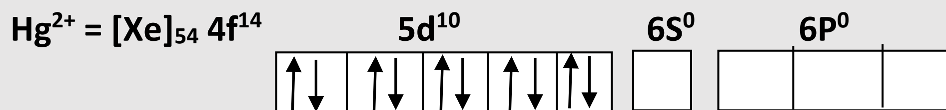
سؤال / اعتمادا على (VBT) بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد $[HgI_3]^-$ ثلاثي يودو زئبقات (II) ونوع التهجين وشكل الايون وصفته المغناطيسية

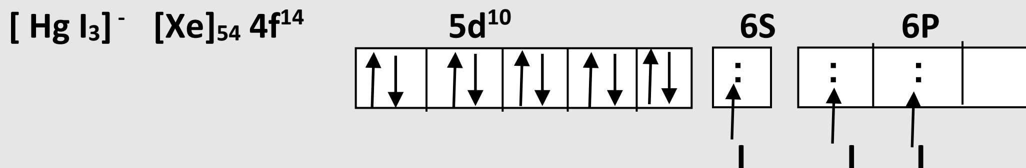
الحل / العدد الذري للزئبق = 80





حالة تاكسد ايون الزئبق في المعقد = +2



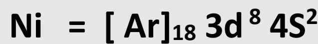


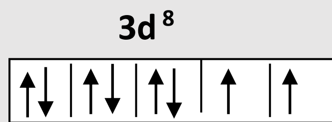
- التهجين من نوع SP^2 والشكل الهندسي مثلث مستوي والصفة الايونية دايا مغناطيسية

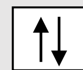
سؤال / اعتمادا على نظرية اصرة التكافؤ ما هو نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للايون المعقد رباعي كلورو نيكلات (II)

الحل : صيغة المعقد هي $[Ni(Cl)_4]^{2-}$

العدد الذري للنيكل = 28 $Ni = [Ar]_{18}\ 3d^8\ 4S^2$





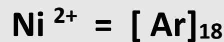
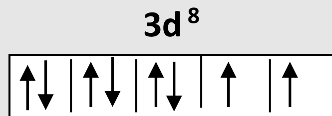




$Ni = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^2$ $4P^0$

حالة التاكسد لايون النيكل في المعقد

$Ni + 4 x - 1 = -2$ $Ni = +2$

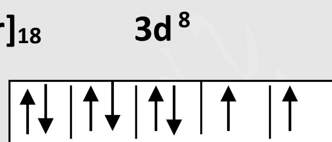



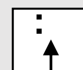


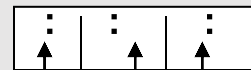


$Ni^{2+} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^0$ $4P^0$

وبما ان الكلور ليكند احادي المخلب غير ضاغط





$[Ni(Cl)_4]^{2-} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ 4S 4P

Cl Cl Cl Cl

التهجين من نوع SP^3 و الشكل الهندسي للايون هو رباعي الاوجه منتظم و صفة الايون بارا مغناطيسي

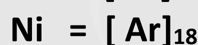
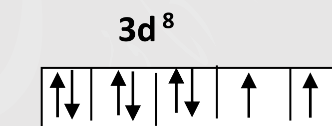
تمرين 5– 7 / لماذا المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارا مغناطيسية بينما المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ دايا مغناطيسية ؟ بالنسبة المعقد $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ وضح ذلك وفق نظرية اصرة التكافؤ

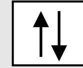
الحل

اعتمادا على نظرية اصرة التكافؤ في بيان نوع التهجين والشكل الهندسي للايونين والتي تم توضيحه اعلاه تبين ان الايون المعقد $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ بارا مغناطيسي لوجود الكترونين منفردين . اما الايون $[PtCl_4]^{2-}$ فظهر دايا مغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة (راجع الحل اعلاه)

بالنسبة للمعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$

العدد الذري للنيكل = 28 $Ni = [Ar]_{18}\ 3d^8\ 4S^2$

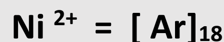
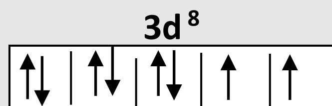
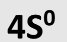




$Ni = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^2$ $4P^0$

حالة التاكسد لايون النيكل في المعقد

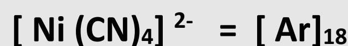
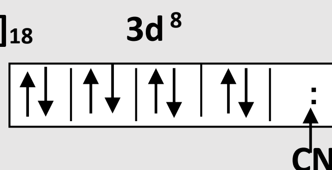
$Ni + 4 x - 1 = -2$ $Ni = +2$

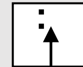




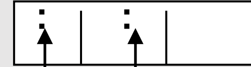



$Ni^{2+} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^0$ $4P^0$

وبما ان السيانيد ليكند احادي المخلب ضاغط



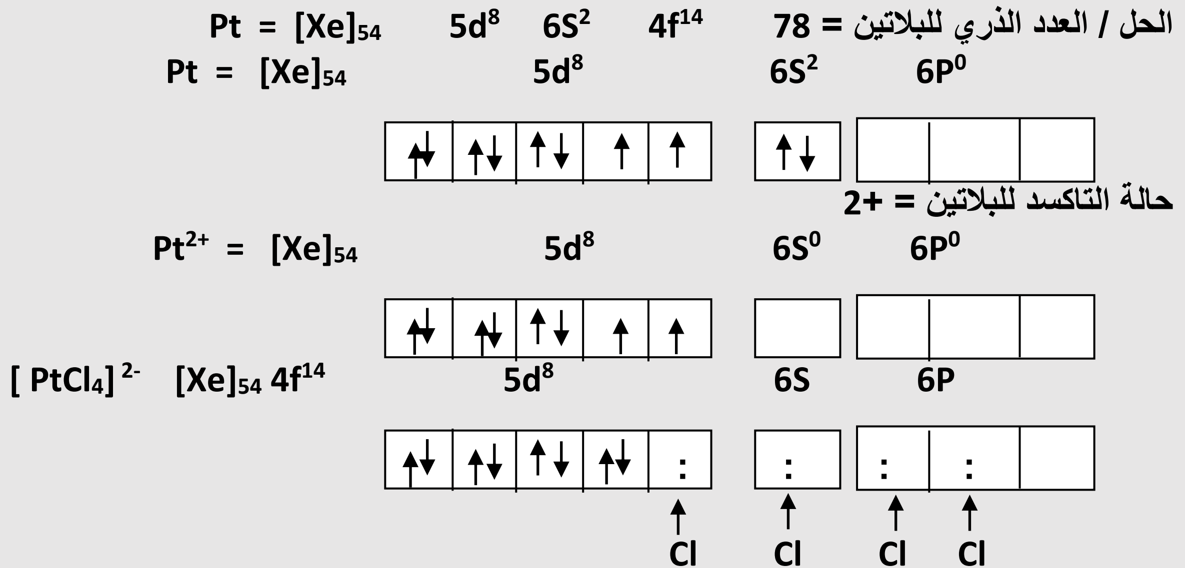


$[Ni(CN)_4]^{2-} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ 4S 4P

CN CN CN CN

التهجين من نوع dSP^2 و الشكل الهندسي للايون هو مربع مستوي و صفة الايون دايا مغناطيسي

بالنسبة للمعقد $[PtCl_4]^{2-}$



نوع التهجين dsp^2 (من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من S واوربيتالين من P في التاصر والشكل الهندسي مربع مستوي وصفة الايون دايا مغناطيسية

ملاحظة

- في حالة عناصر السلسلتين الانتقالية الثانية والثالثة (عناصر انتقالية 5d , 4d)فان معقداتها رباعية التناسق تكون ذات اشكال هندسية من نوع مربع مستوي والتهجين dsp^2 بغض النظر عن كون الليكند قوي او ضعيف ان السبب في ذلك هو حجم الايون الكبير مقارنة بحجم الايون في السلسلة الانتقالية الاولى .
- في حالة عناصر السلسلة الثانية والثالثة تتميز معقداتها بان اللكندات فيها تكون ضاغطة بغض النظر فيما اذا كان اللكند ضاغط او غير ضاغط .

الزخم المغناطيسي μ

تتميز معقدات العناصر الانتقالية بخاصيتين مغناطيسيتين هما البارامغناطيسية والدايا مغناطيسية . حيث نجد صفة البارامغناطيسية في المعقدات التي تحتوي مدارات d فيها على الكترونات منفردة بينما نجد الصفة الثانية في مركباتها التي لا توجد فيها الكترونات منفردة . ويحدث السلوك البارامغناطيسي نتيجة وجود الكترونات غير مزدوجة حيث يوجد لها عزم مغناطيسي او مجال مغاطيسي وان هذا العزم الذي تسببه الالكترونات المنفردة يعزى الى حركة برم الالكترونات وحركة اوربيتالاتها بعبارة اخرى ان هذا العزم عبارة عن اتحاد عزم البرم (دوران الالكترون حول نفسه) وعزم الاوربيتال (دوران الالكترون حول النواة). غير انه وفي حالات معينة يمكن اهمال عزم الاوربيتال وبالتالي يحسب العزم المغناطيسي بواسطة عزم البرم فقط

ولما كان العدد التناسقي 4 هو الاكثر شيوعا من بين الاعداد التناسقية للمركبات المعقدة فان مدار البحث في موضوع الزخم المغناطيسي سيكون حول المركبات ذات العدد التناسقي 4 والتي تتخذ التهجينين sp^3 ذو الشكل الهندسي رباعي الاوجه منتظم و dsp^2 ذي الشكل المربع المستوي .

★ ويمكن حساب الزخم المغناطيسي من القانون :

$$\mu = \sqrt{e(e+2)}$$

حيث e تساوي عدد الإلكترونات المنفردة

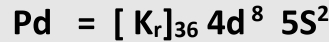
عندما تكون عدد الالكترونات المنفردة

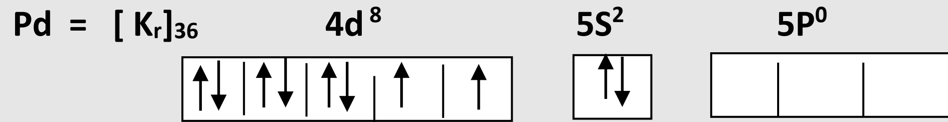
e = 1 يكون μ = 1.73 BM	e = 2 يكون μ = 2.83 BM	e = 3 يكون μ = 3.87 BM
e = 4 يكون μ = 4.9 BM	e = 5 يكون μ = 5.91 BM	

تمرين 2 - 8 / اعتمادا على VBT ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[Co(H_2O)_4]^{2+}$, $[Pd(Cl)_4]^{2-}$ ثم احسب الزخم المغناطيسي μ لكل منهما

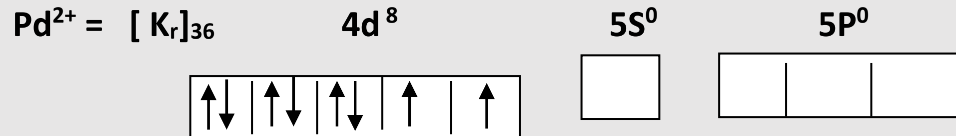
الحل : صيغة المعقد هي $[Pd(Cl)_4]^{2-}$

العدد الذري البلاديوم = 46

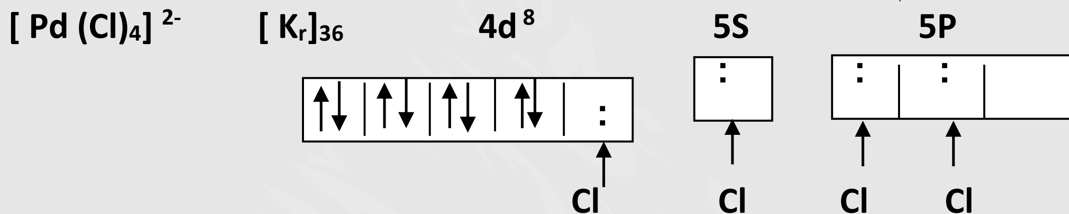




حالة التاكسد لايون البلاديوم في المعقد = +2 (اكتب خطوات الحل)



وحيث ان البلاديوم من السلسلة الثانية فيكون الكلور ضاغطا



التهجين من نوع dsp^2 والشكل الهندسي مربع والصفة دايا مغناطيسي

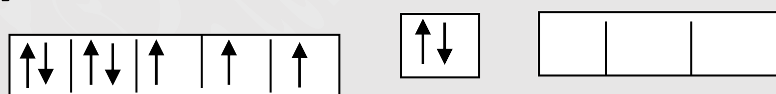
عدد الالكترونات المفردة = صفر اذن الزخم المغناطيسي μ = صفر لعدم وجود الكترونات مفردة

صيغة المعقد : $[Co(H_2O)_4]^{+2}$

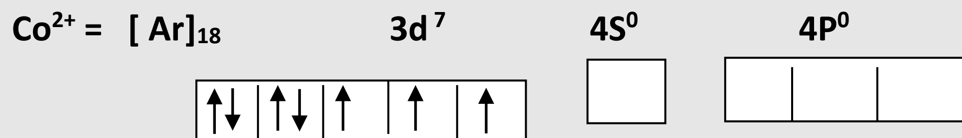
العدد الذري للكوبلت = 27



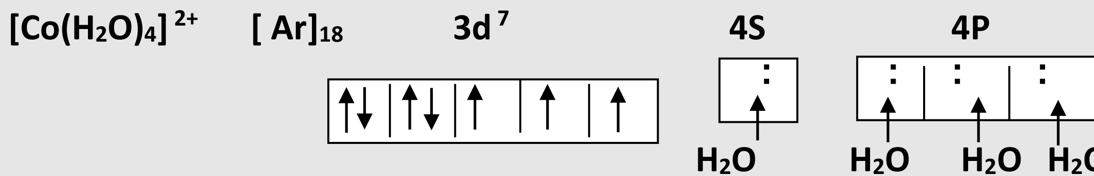




حالة التاكسد لايون البلاديوم في المعقد = +2 (اكتب خطوات الحل)



وحيث ان الماء غير ضاغط



التهجين من نوع sp^3 والشكل الهندسي هو رباعي الاوجه منتظم والصفة بارا مغناطيسي

عدد الالكترونات المنفردة = 3

$\mu = \sqrt{e(e+2)}$ ⇐ $\mu = \sqrt{3(3+2)}$ ⇐ μ = 3.87 MB

كيفية معرفة التهجين والشكل الهندسي من معرفة قيمة الزخم المغناطيسي

اولا : احسب عدد الالكترونات المنفردة بتطبيق علاقة الزخم المغناطيسي .

ثانيا : اعتمادا على نظرية اصرة التكافؤ VBT اكتب

1 –الترتيب الالكتروني للذرة المركزية (الفلز الانتقالي)

2- الترتيب الالكتروني لايون الفلز المركزي

3- الترتيب الالكتروني لايون الفلز في الايون المعقد بشرط ان يحتوي على عدد الالكترونات المنفردة والتي تم حسابها من علاقة الزخم المغناطيسي .

مثال اثرائي / اذا كان الزخم المغناطيسي μ للمركب المعقد $[Co(L)_4]^{2+}$ = 3.87 BM فما هو نوع التهجين وما هو الشكل الهندسي افرض ان الكوبلت II وان L ليكند احادي الخلب العدد الذري للكوبلت = 27

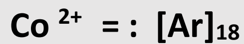
الحل:

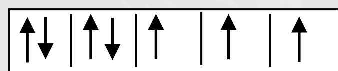
$$\mu = \sqrt{e(e+2)} \Longrightarrow 3.87 = \sqrt{e(e+2)}$$

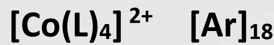
$$15 = e^2 + 2e \Longrightarrow e^2 + 2e - 15 = 0 \Longrightarrow (e-3)(e+5) = 0$$

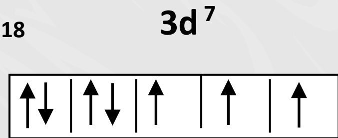
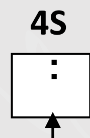
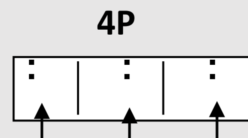
يهمل $(e+5) = 0$ اذن $e = 3$ عدد الالكترونات المنفردة في المعقد


Co : $[Ar]_{18}$ $3d^7$ $4S^2$


Co^{2+} = : $[Ar]_{18}$ $3d^7$ $4S^0$ $4P^0$


$[Co(L)_4]^{2+}$ $[Ar]_{18}$ $3d^7$ 4S 4P

اذن التهجين SP^3 والشكل رباعي الاوجه منتظم

مثال / اذا كان الزخم المغناطيسي μ للمركب المعقد $[Co(L)_4]^{2+}$ = 1.73 BM فما هو نوع التهجين وما هو الشكل الهندسي العدد الذري للكوبلت = 27 افرض ان الكوبلت II والليكند L احادي المخلب

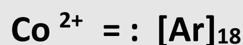
الحل :

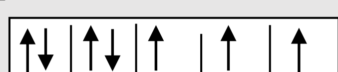
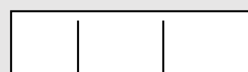
$$\mu = \sqrt{e(e+2)} \Longrightarrow 1.73 = \sqrt{e(e+2)}$$

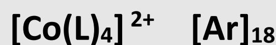
$$3 = e^2 + 2e \Longrightarrow e^2 + 2e - 3 = 0 \Longrightarrow (e-1)(e+3) = 0$$

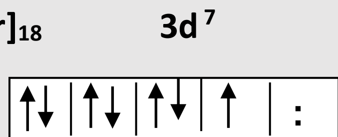
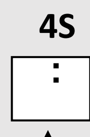
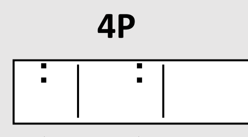
يهمل $(e+3) = 0$ اذن $e = 1$ عدد الالكترونات المنفردة في المعقد


Co : $[Ar]_{18}$ $3d^7$ $4S^2$


Co^{2+} = : $[Ar]_{18}$ $3d^7$ $4S^0$ $4P^0$


$[Co(L)_4]^{2+}$ $[Ar]_{18}$ $3d^7$ 4S 4P

التهجين من نوع dsp^2 والشكل مربع مستوي

كما تلاحظ انه تم ذلك اعتمادا على نظرية اصرة التكافؤ VBT غير ان الكترونات الغلاف d تم بموجب علاقة الزخم المغناطيسي وليس على اللكند وفي جميع الاحوال لا يتقاطع من النظرية .

تدريب / اذا كان الزخم المغناطيسي μ للمركب المعقد $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ = 3.87 BM فما هو نوع التهجين وما هو الشكل الهنسي

8-5: الاعداد التناسقية والاشكال الهندسية المتوقعة

ان المركبات التناسقية من المواضيع المعقدة وكثيرة الشواذ لذلك تقتصر دراسة المعقدات في منهجنا على ضوء نظرية اصرة التكافؤ وعلى المعقدات ذات الاعداد التناسقية 2 و 3 و 4 وبموجب ذلك سيتحدد التهجين قيد الدراسة من نوع dsp^2 , sp^3 , , sp , sp^2 و هناك اعداد تناسقية اعلى وانواع من التهجين الاخرى . لم يتطرق الكتاب اليها .

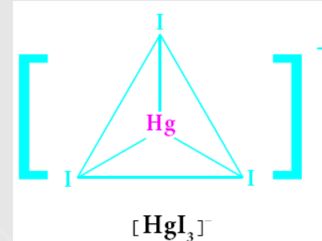
اولا : العدد التناسقي 2

يوجد هذا العدد في معقدات ايونات Hg^{2+} , Au^+ , Cu^+ , Ag^+ والتي تحتوي غالبا على d^{10} شكل المعقد خطي والتهجين SP امثلة $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ $[Au(cl)_2]^-$, $[Ag(Cl)_2]^-$, $[Cu(CN)_2]^-$

ثانيا : العدد التناسقي 3

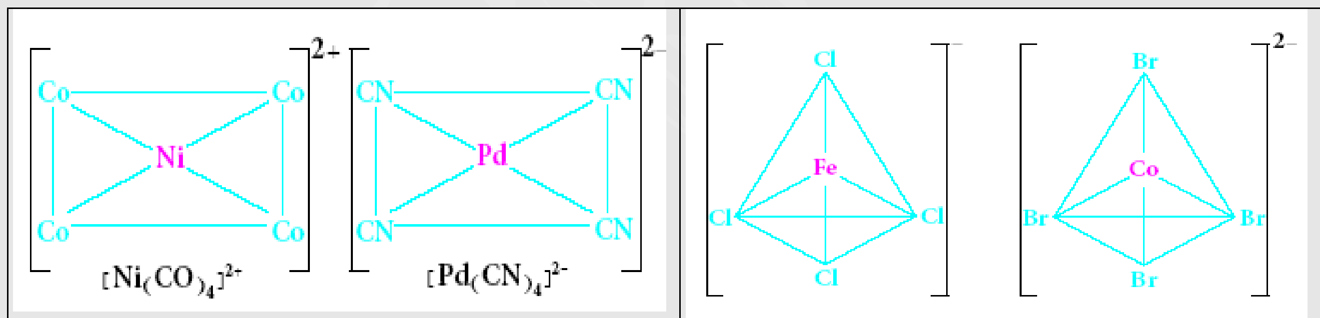
يوجد مثالين لهذا النوع هما

$[HgI_3]^-$ثلاثي يودو زئبقات 11 شكله الهندسي عبارة عن مثلث مستوي والتهجين SP^2



ثالثا : العدد التناسقي 4

يعتبر هذا العدد اكثر شيوعا ومعقداته لها اهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية و الاشكال المتوقعة شكل رباعي الاوجه منتظم وهذا ما نجده في المعقدات التالية $[CoBr_4]^{2-}$.$[FeCl_4]^-$, $[ReO_4]^{4-}$ اما الشكل الهندسي نوع مربع مستوي فتتكون بصورة خاصة مع الايونات Au^{+3} ، Pt^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+}. Ni^{2+} امثلة $[Pd(CN)_4]^{2-}$, $PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CO)_4]^{2+}$.



5-9: اجوبة اسئلة الفصل الخامس

س5- 1 / ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة ؟

الجواب :

1- تحتوي على غلاف ثانوي d و f مملوء جزئيا لذلك تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية .

2 - لها حالات تأكسد متعددة

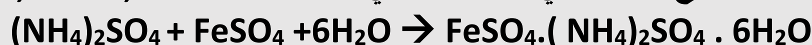
3 - العديد من مركباتها ملونة

4 - لها ميل كبير لتكوين ايونات و مركبات معقدة

س5- 2 / ما هو الفرق بين الاملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

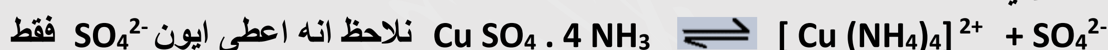
الجواب :

الاملاح المزدوجة تعطي عند ذوبانها كافة الايونات المكونة لها حيث يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة ويمكن الكشف على كل ايون مثل ملح مور يعطي عند اذابته في الماء ايون SO_4^{2-} , NH_4^+ , Fe^{2+}



$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$$

أما المركبات المعقدة لا تعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانها في الماء حيث تختفي الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له مثل المركب التناسقي $Cu\ SO_4 . 4\ NH_3$ يذوب في الماء حسب المعادلة الاتية



$$[Cu(NH_4)_4]^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons Cu\ SO_4 . 4\ NH_3$$ نلاحظ انه اعطى ايون SO_4^{2-} فقط

س5- 3 / عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2\ SO_4$ بنسبة مولية 1 :1 فان المحلول الناتج يعطي كشفا لايون Fe^{2+} بينما عند مزج $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة 1 : 4 فان المحلول الناتج لايعطي كشفا لايون Cu^{2+} وضح ذلك ؟

الحل /

عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2\ SO_4$ يتكون المركب $Fe(NH_3)_2\ (SO_4)_2$ حسب المعادلة التالية .



$$FeSO_4 + (NH_4)_2\ SO_4 \rightarrow FeSO_4\ (NH_4)_2\ (SO_4)_2$$

عند ذوبانه في الماء يعطي ايون الحديد II ومحتفظا بصفاته المستقلة وبالتالي يمكن الكشف عنه

اما عند مزج $CuSO_4$ مع محلول الامونيا يتكون المركب التالي $Cu\ SO_4 . 4NH_3$ حسب المعادلة



$$CuSO_4 + 4\ NH_3 \rightarrow Cu\ SO_4 . 4NH_3$$

وعند ذوبانه في الماء يكون ايون Cu^{2+} ضمن المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وبالتالي لا يعطي كشفا عن ايون Cu^{+2} حسب المعادلة الاتية



$$Cu\ SO_4 . 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

س5- 4 / عرف العدد الذري الفعال ثم احسب قيمته لكل من المعقدات التالية .

الجواب : العدد الذري الفعال هو المجموع الكلي للالكترونات الموجودة على الفلز او الايون المركزي و الممنوحة من قبل الليكندات .

-1 $[PtCl_6]^{2-}$	2 – $[pt(NH_3)_6]$	3 - $[FeCl_4]^-$
العدد الذري لل Pt = 78	Pt = 78 e	Fe^{3+} = 23 e
Pt^{4+} = 74 e	$6NH_3$ = 12 e	$4Cl^-$ = 8 e
6Cl = 12 e		
$[PtCl_6]^{2-}$ = 86 e	$[pt(NH_3)_6]$ = 90 e	$[FeCl_4]^-$ = 31 e
العدد الذري الفعال = 86	العدد الذري الفعال = 90	

	5 - $[Ag(NH_3)_2]^+$ Ag = 47 e Ag^+ = 46 e $2NH_3$ = 4 e ——— $[Ag(NH_3)_2]^+$ = 50 e العدد الذري الفعال 50	4 - $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ Cr = 24 e Cr^{3+} = 21 e $6NH_3$ = 12 e ——— $Cr(NH_3)_6]^{3+}$ = 33 e العدد الذري الفعال = 33

س5- 5 / ما هو العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في كل من المركبات اتالية ؟

$K_4[Fe(CN)_6]$ 0= 4K + Fe – 6CN 0= +4 +y – 6 0= y – 2 y = +2	$K_3[Fe(CN)_6]$ 0= 3K + Fe + 6CN 0 = +3 +y -6 y = +3	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ -3= Fe + 3 C_2O_4 - 3 = y + 3 x -2 -3= y-6 y = +3	Fe $(CO)_5$ 0= Fe+5CO 0= y +0 Y = 0
			$[Fe(H_2O)_5(NO)]$ 0= Fe + $5H_2O$ + NO 0 = y +0 + 0 -2 y = +2

س5- 6 / سم المركبات المعقدة التالية (تذكر انك يجب ان تجد العدد التاكسدي للفلز المركزي)

ايون خماسي اكوا نايتروسيل الحديد (II)	1 - $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$
خماسي سيانو نايتروسيل فيرات(III) الصوديوم	-2 Na_2 ($Fe(CN)_5(NO)$]
كبريتات خماسي امين ازيدو كوبلت (III)	– 3 [Co (N_3) ($NH_3)_5$] SO_4
رباعي سيانو نيكلات (0) البوتاسيوم	-4 K_4 [$Ni(CN)_4$]
ايون رباعي اكوا ثنائي كلورو كروم (III)	– 5 [Cr ($H_2O)_5Cl_2]^+$
ايون ثنائي كلورو بس(اثيل ثنائي امين) نيكل (IV)	-6 $[Ni(en)_2Cl_2]^{2+}$
ثلاثي امين ثلاثي نايتروكوبلت (III)	– 7 [Co ($NO_2)_3$ ($NH_3)_3$]
سداسي كلورو بلاتينات (III) بوتاسيوم	–8 K_3 [$PtCl_6$]

س5- 7 - اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسفية الاتية

أ - نترات ترس (اثلين ثنائي امين) كوبلت (III) $[Co(en)_3](NO_3)_3$

ب – رباعي سيانو نيكلات (0) بوتاسيوم $K_4[Ni(CN)_4]$

*– رباعي سيانو نيكلات (II) صوديوم $Na_2[Ni(CN)_4]$

ج – ايون اكوا بس اوكزالاتو كرومات (III) $[Cr(H_2O)(C_2O_4)_2]^-$

د – رباعي كلورو نيكلات (II) بوتاسيوم $K_2[Ni(Cl)_4]$

هـ - رباعي كلورو مانغنات (II) بوتاسيوم $K_2[Mn(Cl)_4]$

و – كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III) $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$

ز – رباعي كربونيل نيكل (0) $[Ni(CO)_4]$

ح – ايون (اثلين ثنائي امين) رباعي يودو كرومات(III) $[Cr(en)I_4]^-$

ط – ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي الامين الكوبلت(III) $[Cr(en)_2(CN)(H_2O)]^{2+}$

* – ايون رباعي كربونيل كوبالتات (1 -) $[Co(CO)_4]^-$

ي - ايون رباعي امين نحاس (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

س5- 8 / اذا كان لديك المركبات التناسقية الثلاث الاتية

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]\ Cl\ 2H_2O$	+3	6	كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو كروم (III) ثنائي الماء
$[Cr(H_2O)_6]\ Cl_3$	+3	6	كلوريد سداسي اكوا كروم (III)
$[Cr(H_2O)_5Cl]\ Cl_2 .H_2O$	+3	6	كلوريد خماسي اكوا كلورو كروم (III)الاحادي الماء

س5- 9 / اختر الاجابة الصحيحة :

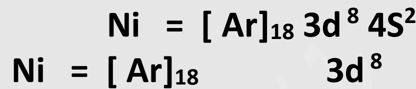
الحل 1- أ – 3   2 - أ - 1   3 - ج   4 - ج

س5- 10 / اعتماد على نظرية اصرة التكافؤ اجب عن الاسئلة التالية .

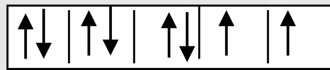
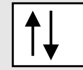
أ- نوع التهجين   ب – الشكل الهندسي   ج – ما هي الصفة المغناطيسية للمعقد ؟؟ ولماذا ؟

[Ni (dmg)$_2$]

العدد الذري للنيكل = 28



$4S^0$ $4P^0$

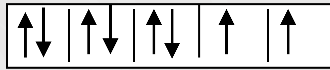




حالة التاكسد لايون النيكل في المعقد

$Ni + 2x - 1 = 0$ $Ni = +2$



$4S^0$ $4P^0$

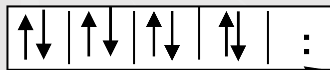
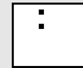
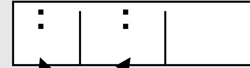




وحيث ان dmg لكند ثنائي المخلب ضاغط

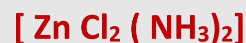


4S   4P

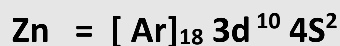




dmg   dmg

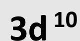
نوع التهجين dsp^2 مربع مستوي   دايا مغناطيسي لعدم وجود الكترونات منفردة



العدد الذري للخارصين = 30

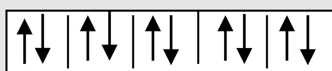
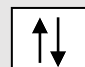






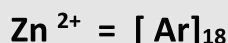





حالة التاكسد لايون الخارصين في المعقد

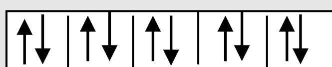
$Zn + 2x - 1 + 2 \times = 0$ $\qquad$ $Zn = +2$



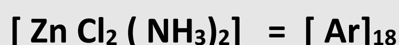


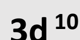






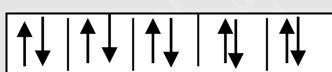
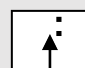
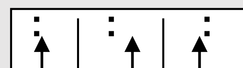










Cl $\qquad$ Cl $\qquad$ NH_3 $\quad$ NH_3

- التهجين من نوع SP^3 و الشكل الهندسي للايون هو رباعي الاوجه منتظم و صفة الايون دايا مغناطيسي لعدم وجود الكترونات منفردة في الغلاف d

س-5 12 / اذا كان الزخم المغناطيسي للمركب $[Mn L_4]^{2-}$ يساوي 5.9 M وان Mn تكافؤه II و L احادي المخلب ما شحنة اللكند وما هو نوع التهجين وما هو الشكل الهندسي المتوقع لهذا الايون المعقد اعتمادا على نظرية اصرة التكافؤ ؟ .

الحل

$\mu = \sqrt{e\ (e+2)} \Longrightarrow 5.9 = \sqrt{e\ (e+2)}$

$35 = e^2 + 2e \Longrightarrow e^2 + 2e - 35 = 0 \Longrightarrow (e-5)(e+7) = 0$

$(e+7) = 0$ يهمل

اذن $e = 5$ عدد الالكترونات المنفردة في المعقد

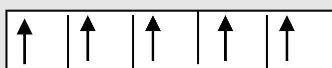
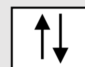
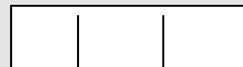






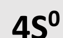




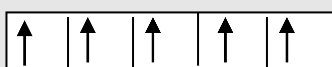














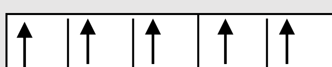
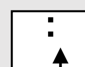
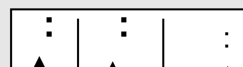










L $\qquad$ L $\quad$ L $\quad$ L

التهجين SP^3 والشكل الهندسي رباعي الاوجه منتظم

سؤال 11-5

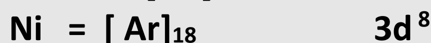
اعتمادا على نظرية اصرة التكافؤ VBT ما هو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية وما قيمة μ لكل منها $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$, $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$

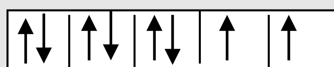
الحل :

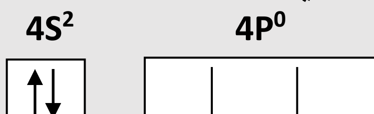
صيغة المعقد هي $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$

العدد الذري للنيكل = 28



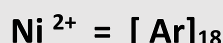




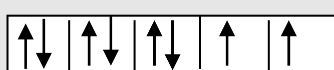


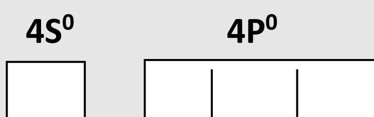
حالة التاكسد لايون النيكل في المعقد

Ni = +2 $\qquad$ Ni + 4 x 0 = +2

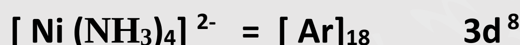


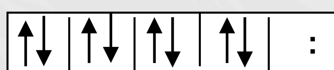


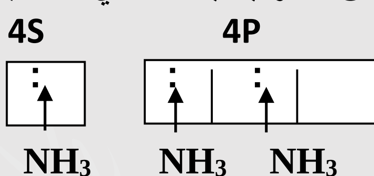




وبما ان الامونيا ليكند احادي المخلب ضاغط







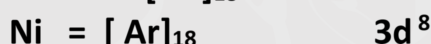
NH_3

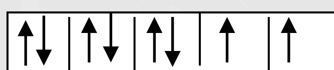
- عدد الالكترونات المنفردة تساوي صفر وقيمة μ تساوي صفر

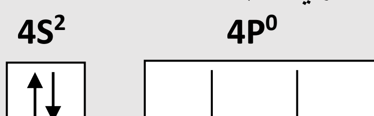
صيغة المعقد هي $[Ni(H_2O)_4]^{+2}$

العدد الذري للنيكل = 28



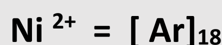




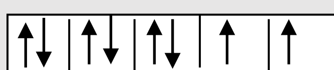


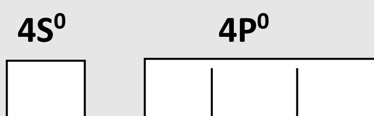
حالة التاكسد لايون النيكل في المعقد

Ni = +2 $\qquad$ Ni + 4 x 0 = +2

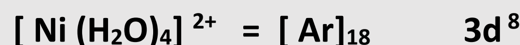


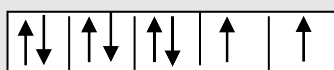


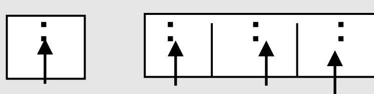




وبما ان الماء ليكند احادي المخلب غير ضاغط







H_2O $\quad$ H_2O $\quad$ H_2O $\quad$ H_2O

- عدد الالكترونات المنفردة تساوي اثنان وقيمة μ

$\mu = \sqrt{e\ (e+2)}$ ⟹ $\mu = \sqrt{2(2+2)} = 2.8$

سؤال 5-13

لنفرض ان النيكل Ni II في المعقد الايوني $[Ni(L)_4]^{-2}$ والليكند L يمثل ليكند احادي المخلب جد

أ – شحنة الليكند L ب – التهجين للذرة المركزية في المعقد الايوني جـ : الزخم المغاطيسي μ

الحل

أ // $[Ni(L)_4]^{-2}$ = +2 + 4L = -2 ⟹ 4L = - 4 ⟹ L = - 1

ب // لعدم معرفتنا فيما اذا كان الليكند ضاغطا ام غير ضاغط فهناك احتمالان للتهجين

الاحتمال الاول // اذا كان الليكند غير ضاغط

الحل : صيغة المعقد هي $[Ni(L)_4]^{-2}$

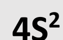
العدد الذري للنيكل = 28

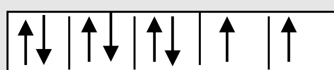
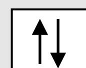
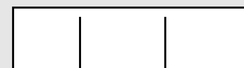
$Ni = [Ar]_{18}\ 3d^8\ 4S^2$



$Ni = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^2$ $4P^0$

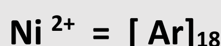




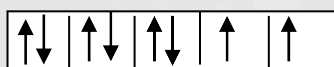




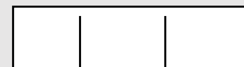
حالة التاكسد لايون النيكل في المعقد Ni = +2

$Ni^{2+} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^0$ $4P^0$







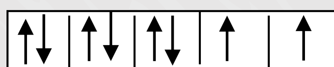
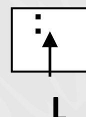
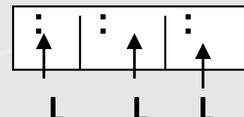


وبما ان الليكند احادي المخلب غير ضاغط

$[Ni(L)_4]^{2+} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ 4S 4P





- التهجين من نوع SP^3 وقيمة μ

$\mu = \sqrt{e\ (e + 2)}$  $\mu = \sqrt{2[\,2 + 2\,]} = 2.8$

الاحتمال الثاني // اذا كان الليكند ضاغط

الحل : صيغة المعقد هي $[Ni(L)_4]^{-2}$

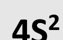
العدد الذري للنيكل = 28

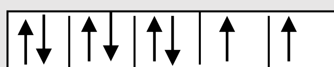
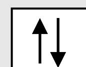
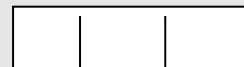
$Ni = [Ar]_{18}\ 3d^8\ 4S^2$



$Ni = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^2$ $4P^0$

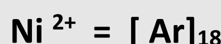




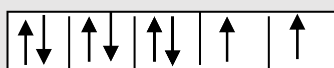




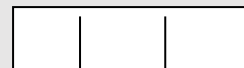
حالة التاكسد لايون النيكل في المعقد Ni = +2

$Ni^{2+} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ $4S^0$ $4P^0$







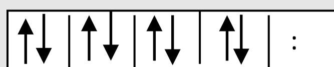
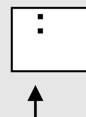
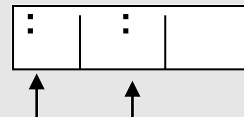


وبما ان الليكند احادي المخلب ضاغط

$[Ni(L)_4]^{2+} = [Ar]_{18}$ $3d^8$ 4S 4P





- التهجين من نوع $d\,SP^2$ وقيمة μ تساوي صفر

اسئلة اثرائية

س 1 / احسب العدد الذري الفعال لكل معقد من المعقدات الاتية . ثم بين هل تنطبق قاعدة EAN عليه ؟
$[Pt(NH_3)_4(ONO)(Cl)]SO_4$, $[Ni(EDTA)_2]^{2+}$, $[Ni(CO)_4]$ العدد الذري Ni = 28 , Pt = 78

س2 / في المعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ يمكن ترسيب .... بينما لايمكن ترسيب ....

س3 / اكتب صيغ فيرنر المقترحة لكل من مما ياتي , مبينا كم ايون يترسب في كل صيغة مركب
$CoCl_3.3NH_3$, $CoCl_3.4NH_3$, $CoCl_3.5NH_3$, $CoCl_3.6NH_3$

س 4/ للحديد في الايون المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ عدد تاكسدي = ... وعدد تناسقي = ...

س 5/ جد شحنة الايون المعقد
$[Fe(CN)_6]^x$ علما ان تكافؤ الحديد في المعقد يساوي III
$[Fe(H_2O)_6]^x$ علما ان تكافؤ الحديد في المعقد يساوي III

س 6 /
1 - سم المركبات التالية
$[Ir(NH_3)_3]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6Cl_3]$ $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$

2 - اكتب الصيغ الكيميائية للمركبات التالية
أ - بيركلورات سداسي اكوا نيكل (II) ب - بروميد ثلاثي امين ثلاثي كلورو بلاتينيوم (IV)
ج - احادي برومو خماسي سيانوفيرات (III) بوتاسيوم د - كلوريد خماسي اكوا هيدروكسو المنيوم (III)
هـ - ثلاثي كربوناتو كوبلتات (III) صوديوم و - سداسي سيانوفيرات (II) صوديوم

س7 / للحديد في الايون المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ عدد تاكسدي = ... وعدد تناسقي = ...

س8 / لا يمكن ترسيب المكونات التي توجد داخل مجال التناسق . علل
الجواب/ لان ليس لها القابلية على التاين

س 9 / في المعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ يمكن ترسيب .... بينما لايمكن ترسيب ....

س10 / اكتب صيغ فيرنر المقترحة لكل من مما ياتي , مبينا كم ايون يترسب في كل صيغة مركب
$CoCl_3.3NH_3$, $CoCl_3.4NH_3$, $CoCl_3.5NH_3$, $CoCl_3.6NH_3$

س 11 / سم المركبات التالية

$Na[Au(CN)_2]$, $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$, $[Cr(en)_3]NO_3$
$K[Cr(NH_3)_2(OH)_2Cl_2]$, $[Mn(NH_3)_2(OH_2)_3(OH)]SO_4$, $[Mo(NCS)_2(en)_2]CLO_4$
$[Ir(NH_3)_3]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6Cl_3]$ $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$

س 12 / اكتب الصيغ الكيميائية للمركبات والايونات التالية

1- ثنائي امين ثنائي كلوروالحديد (II)
2- ايون رباعي سيانو بلاتينات (II)
3- سداسي كلوروا ستانات (IV)بوتاسيوم
4- ايون رباعي امين بلاتينيوم (II)
5- بيركلورات سداسي اكوا نيكل (II)
6- بروميد ثلاثي امين ثلاثي كلورو بلاتينيوم (IV)
7- احادي برومو خماسي سيانوفيرات (III) بوتاسيوم
8- كلوريد خماسي اكوا هيدروكسو المنيوم (III)
9- ثلاثي كربوناتو كوبلتات (III) صوديوم
10 - سداسي سيانوفيرات (II) صوديوم

س 13 / اذا كان الزخم المغناطيسي μ للمركب المعقد $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ = 3.87 BM فما هو نوع التهجين وما هو الشكل الهندسي ؟

إذا أرذل الله عبداً حظر عليه العلم

2020

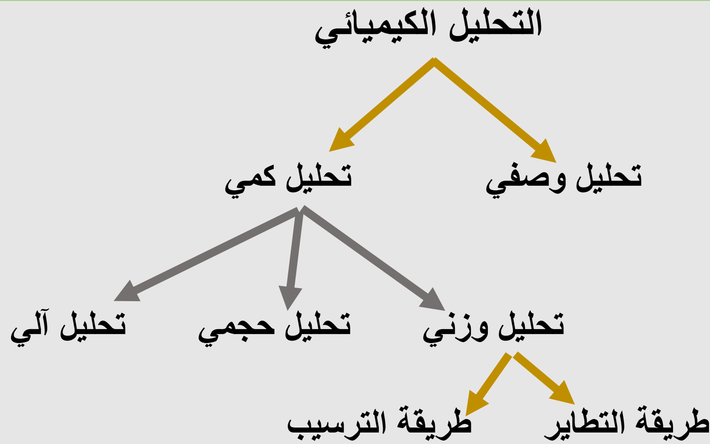
الفصل السادس

طرائق التحليل الكيميائي

الفرع الاحيائي

يتضمن الموضوعات الاتية

6-1: المقدمة



اهتمام الكيمياء التحليلية :

1-تهتم بتشخيص العينة المراد تحليلها

2-تعيين محتواها من المكونات

6-2: طرائق التحليل الوصفي

هو مجموعة من طرائق تحليل كيميائي تهدف الى معرفة هوية مكون واحد او اكثر من مكونات المادة اومزيج من المواد اوالمحاليل ومعرفة الاسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات ببعضها .

سؤال / كيف تتم عملية تشخيص المادة المراد تحليلها ؟

ج / تتم من خلال تحويلها الى مركب جديد ذو خواص معروفة ومميزة بمساعدة مادة اخرى معلومة التركيب تدعى الكاشف بواسطة تفاعل كيميائي .

التحليل الوصفي للايونات الموجبة الاكثر شيوعاً

تتضمن عملية التحليل الوصفي للايونات الموجبة خطوتان هما :

1 - فصل الايونات عن بعضها البعض.

2 - الكشف عن وجود كل ايون من عدمه من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة

و من اجل انجاز عملية التحليل الوصفي لهذه الايونات تم تقسيم الايونات الفلزية الى خمس مجاميع تمتاز كل مجموعة بعامل مرسب معين تؤدي اضافته للمحلول الى ترسيب مجموعة الايونات الخاصة بتلك المجموعة وبالتالي فصلها بطريقة الترشيح تتبعها عملية الكشف عنها .

تنجز عملية الفصل بالاضافة النظامية للعامل المرسب ابتدءا من المجموعة الاولى الى المجموعة الخامسة حسب الترتيب بالجدول ادناه

المجموعة	العامل المرسب للمجموعة	ايونات المجموعة	صيغة الراسب
1	حامض HCl المخفف	Ag^{+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	كلوريد الفلز
11	H_2S بوجود HCl المخفف	Hg^{2+},Cu^{2+}, Bi^{3+} , Cd^{2+} Pb^{2+} , As^{3+}, Sb^{3+},Sn^{2+}	كبريتيد الفلز
111 A	NH_4OH مع NH_4Cl	Al^{3+}, Cr^{3+} ,Fe^{3+}	هيدروكسيد الفلز
B	H_2S بوجود NH_4OH مع NH_4Cl	Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,Mn^{2+}	كبريتيد الفلز
1V	$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4OH و NH_4Cl	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	كربونات الفلز
V	تبقى في المحلول بدون ترسيب	Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , NH_4^{+}	

اقتراح طريقة لحفظ المجاميع الخمس من الايونات الموجبة

المجموعة	الكلمة	الايونات
1	فرز	(فضة Ag^{+}, رصاص Pb^{++} , زئبقوز Hg_2^{++})
11	زورنه بكد رزاق	زر = As^{3+} , نح = Cu^{++} ب = بزموث Bi^{3+} , كد = كادميوم Cd^{++} ر = رصاص Pb^{++} زئبقيك Hg^{2+} انتيمون Sb^{3+} قصدير Sn^{2+}
A 111	المكر حديد	الـ = المنيوم Al^{3+} , كر = كروم Cr^{3+} حديد = Fe^{3+}
B 111	كوني خام	كو = Co^{++} , ني = Ni^{++} خا = خارصين Zn^{++} , م = منغنيز Mn^{++}
1V	ست كابا	ست = سترانشيوم Sr^{++} كا = كالسيوم Ca^{++} با = باريوم Ba^{++}
V	امونيوم بو صمغ	امونيوم = NH_4^{+} , بو = K^{+} ص = Na^{+} مغ = Mg^{++}

تمرين 6- 1 : اكمل المعادلات الاتية

Hg_2^{2+} +2 HCl → Hg_2Cl_2 + $2H^{+}$
مخفف راسب

HCl مخفف
$2\ Bi^{3+} + 3\ H_2S \rightarrow Bi_2S_3 + 6H^{+}$
راسب

NH4Cl
$Al^{3+} + 3\ NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3\ NH_4^{+}$
راسب

NH4OH / NH4Cl
$Mn^{2+} + H_2S \rightarrow MnS + 2H^{+}$
راسب

مثال 6-1 / كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة والكادميوم والحديد III ؟

الجواب / يتم الفصل بينها حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع وكالاتي :

1- يضاف العامل المرسب للمجموعة الاولى وهو حامض HCl المخفف فيتفاعل ايون الفضة ويرسبه بشكل AgCl يفصل بالترشيح عن المحلول .
2- يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على المحلول المحمض فيترسب ايون الكادميوم على هيئة كبريتيد الكادميوم ويفصل بالترشيح عن المحلول .
3- يبقى في المحلول ايون الحديد III يمكن جمعه على هيئة هيدروكسيد الحديد III وذلك باضافة هيدروكسيد الامونيوم ومحلول كلوريد الامونيوم .

علل : يصنف ايون الرصاص Pb^{+2} ضمن المجموعتين الاولى والثانية .

الجواب : وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبيا مما يسبب احيانا عدم ترسبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف.

سؤال : اكمل المعادلات التالية :

$Hg_2^{2+} + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2H^+$	NH4Cl $Al^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$
مخفف $Pb^{+2} + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + 2H^+$	NH4Cl و NH4OH $Ni^{2+} + H_2S \rightarrow NiS + 2H^+$
HCl مخفف $Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS + 2H^+$	NH4Cl و NH4OH $Ba^{2+} + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 + 2NH_4^+$
HCl مخفف $2Sb^{+3} + 3H_2S \rightarrow Sb_2S_3 + 6H^+$	

سؤال / لديك محلول يحتوي على ايونات النحاس والالمنيوم وايون الامونيوم كيف يمكنك الفصل بينهم ؟

الحل : يمكن الفصل بينها حسب الاضافة النظامية وكالاتي :

1 – يضاف العامل المرسب للمجموعة الثانية وهو غاز H_2S بوجود حامض HCl المخفف فيتفاعل مع ايون النحاس ويرسبه على هيئة كبريتيد النحاس يفصل عن المحلول بطريقة الترشيح .

HCl مخفف


$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS + 2H^+$

2 – يضاف العامل المرسب للمجموعة الثالثة A وهو هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم فيتفاعل مع الالمنيوم ويرسبه على هيئة هيدروكسيد الامنيوم يفصل عن المحلول بطريقة الترشيح .

NH4Cl


$Al^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$

3 – يبقى ايون الامونيوم في المحلول لوحده بعد ترسيب كل من ايون النحاس وايون الالمنيوم .

سؤال / كيف تكشف عن وجود ايونات الرصاص في محلولها ؟

ج / نضيف محلول كاشف كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 اليه فيتكون راسب اصفر من كرومات الرصاص


$Pb^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 + 2K^+$

راسب اصفر

سؤال / كيف يمكن الفصل بين ايونات الزرنيخ وأيون الالمنيوم وايون الصوديوم ؟

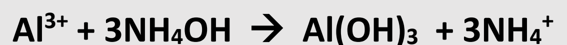
الجواب / يتم الفصل بينها حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع وكالاتي :

اولا / يحمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك المخفف ثم يمرر العامل المرسب للمجموعة الثانية وهو كبريتيد الهيدروجين فيتفاعل مع ايون الزرنيخ ويتكون راسب من كبريتيد الزرنيخ يفصل بالترشيح .


$2As^{3+} + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H^+$

ثانيا / يضاف العامل المرسب للمجموعة الثالثة A وهو هيدروكسيد الامونيوم بوجود كلوريد الامونيوم فيتفاعل مع ايون الالمنيوم و يتكون راسب من هيدروكسيد الالمنيوم يفصل بالترشيح .

NH4Cl


$Al^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4^+$

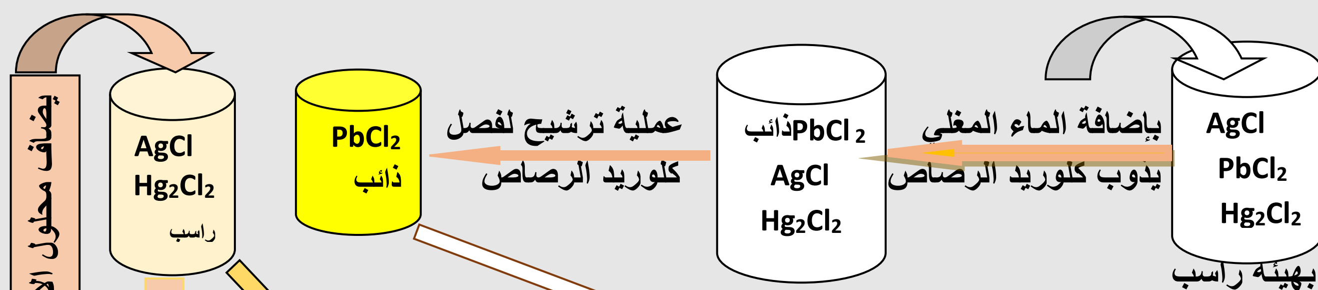
ثالثا / المتبقي في الراشح هو ايون الصوديوم يبقى ذائبا بدون ترسيب .

سؤال / كيف يمكن الفصل بين ايون الرصاص وايون الفضة من محلول يحتويهما ؟

الجواب / بما ان ايون الرصاص وايون الفضة يصنفان ضمن المجموعة الاولى لذلك يتم فصلهما عن المحلول وذلك بترسيبهما على هيئة كلوريدات باضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف ثم نقوم بفصلهما وذلك باضافة الماء المغلي للراسب فيذوب كلوريد الرصاص بينما لا يتاثر كلوريد الفضة ويفصل كلوريد الفضة بالترشيح.

عملية فصل وتحليل ايونات المجموعة الاولى

يتم ترسيب المجموعة الاولى على هيئة كلوريدات باضافة حامض HCl المخفف و يتم الكشف عن كل ايون



ويتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح باضافة كاشف كرومات البوتاسيوم يتكون راسب اصفر من كرومات الرصاص

$PbCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4 + 2KCl$

فيذوب كلوريد الفضة مكونا معقد ذائب من كلوريد الفضة الامونياكي يفصل بالترشيح ويمكن التاكد من وجوده نضيف حامض النتريك المخفف يعطي راسب ابيض او باضافة يوديد البوتاسيوم يتكون راسب اصفر .

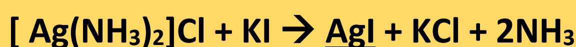


$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$



$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2\,HNO_3 \rightarrow \underline{AgCl} + 2NH_4NO_3$

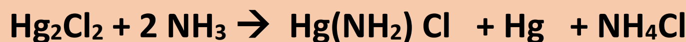
راسب ابيض



$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \rightarrow \underline{AgI} + KCl + 2NH_3$

راسب اصفر

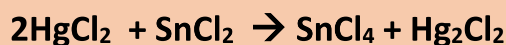
اما كلوريد الزئبق فيتفاعل مع محلول الامونيا المضاف ليتحول الى مزيج غير ذائب ذو لون اسود دلالة على وجود الزئبق .



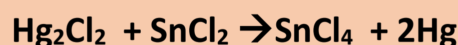
$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow Hg(NH_2)\,Cl + Hg + NH_4Cl$

راسب ابيض   راسب اسود

ثم نضيف الماء الملكي فيتحول الى كلوريد الزئبقيك وهو ملح ذائب يمكن الكشف عن وجوده باضافة محلول كلوريد القصدير فيتحول الى راسب ابيض يتحول تدريجيا الى راسب اسود من الزئبق .



$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$



$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2Hg$

3-6: التحليل الكمي Quantitative Analysis :

هي مجموعة من طرائق تحليل كيميائي تهدف الى ايجاد كمية مكون معين في كمية معينة من النموذج مثال ذلك تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري .

يمكن انجاز عملية التحليل الكمي وذلك في اجراء عمليتي قياس :

1 - عملية قياس تتعلق بكمية النموذج قيد الدراسة .

2 - عملية قياس تخص المكون المراد قياسه والذي يحتويه النموذج .

الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي :

1 - النمذجة : وهي طريقة الحصول على نموذج يمثل العينة بشكل صحيح

2 - اعداد النموذج : ويقصد بها اعداد النموذج مختبريا لغرض التحليل ويشمل ذلك طحن ومزج ومجانسة النموذج الصلب والتخلص من الرطوبة الموجودة فيه .

3 - التعبير عن كمية المكون المراد تقديره بدلالة كمية النموذج ومن الضروري معرفة كتلة اوحجم النموذج بشكل دقيق .

4 - اذابة النموذج : يحضر محلول النموذج باستعمال مذيب مناسب يذيب جميع اجزاء النموذج وليس المادة المراد تقديرها فقط لان معظم عمليات التحليل تجري في محاليل .

5 - فصل المواد المتداخلة .

سؤال / ما المقصود بالمتداخلات ؟

ج / هي المواد او العناصر التي يؤدي وجودها في العينة الى عدم امكانية التقدير المباشر لاحد مكوناتها.

علل/ فصل المتدخلات قبل اجراء عملية القياس للمكون مهمة .

الجواب / لان وجودها في العينة يؤدي الى عدم امكانية التقدير المباشر لاحد مكوناتها .

هناك عدد كبير من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي يمكن الاعتماد عليها ويمكن تقسيمها الى قسمين رئيسيين

1 - التحليل الكيميائي الكمي

عملية يتم بواسطتها الحصول على معلومات كمية المكون قيد التحليل ويتضمن طرائق التحليل الكلاسيكية وهي

اولا : طرائق التحليل الوزني : وتعتمد على قياس الكتل في انجاز عملية التحليل .

ثانيا : طرائق التحليل الحجمي .

هي احد طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي تعتمد بالأساس على عزل وقياس كتلة مادة معلومة التركيب على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول الكاشف الكيميائي. وتعتمد على قياس الحجوم في عملية التحليل

2- التحليل الالي: احد انواع التحليل الكمي والتي تعتمد على استعمال اجهزة متنوعة في عملية التحليل .

4-6: التحليل الوزني

التحليل الكيميائي الكمي الوزني تعتمد على عزل وقياس كتلة مادة معلومة التركيب الكيميائي تحوي المكون المراد تقديره بشكل نقي وكمي عن كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها .

يمكن انجاز خطوة عزل المادة التي تحتوي المركب المراد تقديره في عملية التحليل الوزني بعد طرق أهمها

1- طريقة التطاير
2- طريقة الترسيب
3- طرائق الترسيب الكهربائي
4- طرائق فيزيائية اخرة

1- طرائق التطاير :

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني والتي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته بطريقة مباشرة او غير مباشرة .

سؤال / ما المقصود بطريقة التطاير المباشرة ؟

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني والتي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته عن طريق امتصاص المادة المتطايرة في وسط مذيب مناسب ومن خلال الزيادة في كتلة المذيب المناسب مثل تسخين ملح كلوريد الباريوم المائي ويتم امتصاص بخار الماء المتطاير في وسط مذيب مناسب.

سؤال / ما المقصود بطريقة التطاير غير المباشرة ؟

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني والتي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته عن طريق تسخين العينة حيث تحسب كتلة المكون المتطاير من العينة من الفرق الحاصل في كتلتها قبل وبعد التسخين . مثل تسخين كلوريد الباريوم المائي في جو مفتوح والسماح لبخار الماء من التطاير في الهواء ثم تزن كلوريد الباريوم وايجاد كتلة الماء من الفرق بين كتلته قبل وبعد التطاير .

كتلة الجزء المتطاير = كتلة العينة قبل التسخين – كتلة العينة بعد التسخين

سؤال / كيف يمكنك تحليل محتوى ثنائي اوكسيد الكربون في عينة من كربونات الكالسيوم وزنيا ؟

الجواب / وذلك بمفاعلة العينة مع حامض الهيدروكلوريك وبعد ذلك يتم امتصاص غاز ثنائي اوكسيد الكربون المتطاير بوسط مناسب بعد امرار الغاز المتحرر على مادة مجففة لازالة الرطوبة ثم ايجاد كتلة الغاز من الزيادة الحاصلة في الوسط الماص .



كيفية حل مسائل التحليل الكمي بطريقة التطاير

ترد في المسألة عينة او نموذج معلوم الكتلة وتحتوي على مركب متطاير(مكون) مثلا SO_2 , CO_2 , H_2O بخار ويحتوي المركب المتطاير على عنصر مثلا H , S , C الخ والمطلوب ايجاد النسبة المؤية او الكتلة للمكون او العنصر في العينة .

اولا : كيفية ايجاد النسبةالمئوية للمكون في العينة

1 – نجد كتلة المكون المتطاير عن طرق احدى العلاقات الاتية

كتلة المكون المتطاير= كتلة العينة - كتلة الجزء غير المتطاير (حسب الطريقة غير المباشرة)

كتلة المكون المتطاير = الزيادة في كتلة الوسط الماص (حسب الطريقة المباشرة)

كتلة المكون المتطاير = كتلة الوسط الماص بعد الامتصاص – كتلة الوسط الماص قبل الامتصاص

2- نطبق العلاقة الاتية

$$\text{المكون } \% = \frac{m \text{ المكون}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\ \%$$

ثانيا كيفية ايجاد النسبةالمئوية لعنصر في عينة

1 – نجد كتلة المكون المتطاير 2- نجد كتلة العنصر الموجود في المركب المتطاير وحسب العلاقة الاتية

$$\frac{m \text{ المكون المتطاير}}{M \text{ المكون المتطاير}} = \frac{m \text{ العنصر}}{M \text{ العنصر}}$$

(حيث m تمثل الكتلة وان M الكتلة المولية)

او

$$m \text{ العنصر} = m \text{ المكون المتطاير} \times \frac{M \text{ العنصر}}{M \text{ المكون المتطاير}}$$

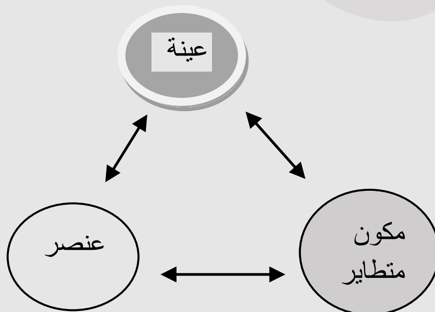
واذا كان عدد ذرات العنصر في المركب اكثر من ذرة فنضرب الكتلة المولية للعنصر في عدد ذراته التي تظهر في المركب.

مثال توضيحي : $H_2O \rightarrow H$



$$m\ H = m\ H_2O \times \frac{M\ H \times 2}{M\ H_2O}$$

$$\text{العنصر } \% = \frac{m \text{ العنصر}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$



تمرين 2-6 : تم تحليل سبيكة النيكروم وزنيا بطريقة التطاير وذلك بحرق 1.4 g منها بوجود الاوكسجين وقد وجد ان كتلة غاز CO_2 المتحرر الذي تم جمعه بعد انتهاء عملية الحرق تساوي 2.2 mg احسب النسبة المئوية لعنصر الكربون في السبيكة .

الحل



$$C \rightarrow CO_2$$

$$m_C = m_{CO_2} \times \frac{M_C}{M_{CO_2}}$$

$$m_C = 2.2 \times \frac{12}{44} = 0.6\ mg$$

$$\%\ C = \frac{m_C}{m_{\text{السبيكة}}} \times 100\%$$

$$\%\ C = \frac{0.6\ mg}{1400\ mg} \times 100\%$$

$$\%\ C = 0.043\%$$

سؤال : تم تحليل عينة كتلتها 1.451 g من $BaCl_2 . 2H_2O$ النقي باتباع طريقة التطاير غير المباشر . ثم تسخين العينة لمدة كافية عند درجة حرارة 125 C وبعد التبريد في محيط جاف , وجد ان كتلة الجزء غير المتطاير كانت تساوي 1.236 g احسب النسبة المئوية لماء التبلور في العينة .

الحل :



$$BaCl_2 . 2H_2O \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

$$m_{H2O} = m_{BaCl2 . 2H2O} - m_{BaCl2}$$

$$m_{H2O} = 1.451 - 1.236 = 0.215\ g$$

$$\%\ H_2O = \frac{m_{H2O}}{m_{BaCl2 . 2H2O}} \times 100\%$$

$$\%\ H_2O = \frac{0.215\ g}{1.451\ g} \times 100\%$$

$$\%\ H_2O = 14.81\ \%$$

سؤال / تم حرق 15.24 mg من مركب عضوي بوجود الاوكسجين وامتصاص غاز في وسط مناسب وجد ان كتلة غاز CO_2 تساوي 22.36 mg احسب النسبة المئوية لعنصر الكربون في المركب العضوي .

الحل :

$$C \rightarrow CO_2$$

$$m_C = m_{CO_2} \times \frac{M_C}{M_{CO_2}}$$

$$m_C = 22.36 \times \frac{12}{44} = 6.1\ mg$$

$$\%C = \frac{m_C}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\%C = \frac{6.1}{15.24} \times 100\%$$

$$\%C = 40\%$$

سؤال / تم حرق 30mg من مركب عضوي بوجود الاوكسجين وامتصاص غاز CO_2 في وسط مناسب فاذا علمت ان النسبة المئوية لعنصر الكربون في المركب تساوي 40% احسب كتلة غاز CO_2 الممتص .

الحل

$$C \rightarrow CO_2$$

$$\%C = \frac{m_C}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$40\% = \frac{m_C}{30mg} \times 100\%$$

$$m_C = 12\ mg$$

$$m_C = m_{CO_2} \times \frac{M_C}{M_{CO_2}}$$

$$12 = m_{CO_2} \times \frac{12}{44} = 0.6\ mg$$

$$m_{CO_2} = 44\ mg$$

سؤال / تم تحليل سبيكة فلزية وزنيا بطريقة التطاير وذلك بحرق كتلة معينة منها بوجود الاوكسجين وقد وجد ان كتلة غاز CO_2 المتحرر الذي تم تجميعه بعد انتهاء عملية الحرق تساوي 4 mg احسب كتلة السبيكة الفلزية اذا علمت ان النسبة المئوية لعنصر الكربون في السبيكة تساوي % 0.04 .

الحل



$$m_C = m_{CO_2} \times \frac{M_C}{M_{CO_2}}$$

$$m_C = 4 \times \frac{12}{44} = 1.1 \text{ mg}$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{السبيكة}}} \times 100\%$$

$$0.04 = \frac{1.1}{m_{\text{السبيكة}}} \times 100\%$$

$$m_{\text{السبيكة}} = 2750 \text{ mg}$$

سؤال / تم تحليل مركب عضوي بطريقة التطاير وبعد حرق 15.24 mg منه وجدان كتلة الماء الناتج من الاحتراق 9.13 mg (M = 18g/mol) احسب النسبة المئوية للهيدروجين في المركب

الحل



$$m\,H = m\,H_2O \times \frac{M_H \times 2}{M_{H_2O}}$$

$$m\,H = 1.01 \text{ mg}$$

$$\% H = \frac{m\,H}{m_{\text{المركب العضوي}}} \times 100\%$$

$$\% H = \frac{1.01 \text{ mg}}{15.24 \text{ mg}} \times 100\% = 6.6\ \%$$

5-6: طرائق الترسيب

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب .

تتضمن طرائق التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب عدد من الخطوات وهي :

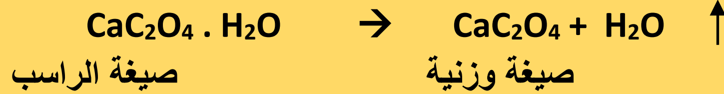
1 - اذابة كتلة معلومة ومضبوطة بمذيب مناسب .

2 - ترسيب المكون المراد تقديره من محلول العينة على هيئة مركب شحيح الذوبان في الماء (راسب) وبصيغة كيميائية معلومة تدعى صيغة الراسب وذلك بمفاعلته مع كاشف كيميائي يدعى العامل المرسب

3 - فصل وعزل الراسب المتكون بطريقة الترشيح .

4 - غسل الراسب بمحلول غسيل مناسب لغرض التخلص من الملوثات العالقة على سطحه .

5 - تجفيف الراسب تعني هذه الخطوة تحويل صيغة الترسيب (الصيغة الكيميائية للراسب المتكون) الى صيغة وزنية ملائمة وذلك اما بعملية التجفيف او بعملية الحرق حيث تؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى التخلص من الرطوبة الموجودة في الراسب .



$$CaC_2O_4 . H_2O \xrightarrow{\text{تجفيف عند } 130C} CaC_2O_4 + H_2O \uparrow$$

صيغة الراسب — صيغة وزنية



$$Al_2O_3 . XH_2O \xrightarrow{\text{تجفيف عند } 130C} Al_2O_3 + XH_2O$$

صيغة الراسب — صيغة وزنية

اما عملية الحرق فتؤدي اضافة الى التخلص من الماء الموجود في الراسب الى تفكك الراسب (تفاعلات حرارية)



$$CaC_2O_4 . H_2O \xrightarrow{\text{تجفيف عند } 130C - 225\,C} CaC_2O_4 + H_2O \uparrow \xrightarrow{\text{تجفيف عند } 400C - 490\,C} CaCO_3 + CO \xrightarrow{\text{تجفيف عند } 840\,C} CaO + CO_2$$

6 - يتم وزن الراسب وهو على صيغة وزنية لايجاد كتلته بشكل دقيق .

سؤال / ما هي الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل المستخدمة ؟

الجواب

أ – ان لا تؤثر على ذوبانية الراسب وتساعد على ذوبانية الملوثات فقط .

ب – ان لا تكون مركبات متطايره مع الراسب .

ج – ان يكون المحلول المستعمل لغسل الراسب سهل التطاير للتخلص منه لا حقا .

سؤال / ما هي صفات الراسب الفيزيائية المناسبة التي يتمتع بها تمكن فصله

الجواب / ان يكون الراسب بلوريا ذا حجم دقائق كبيرة نسبيا

سؤال / اذكر صفات دقائق الراسب ؟

ان تكون دقائقه ذا حجم كبير نسبيا و اقل عرضة للتلوث ولا تمر من خلال ورق الترشيح ولا تتاثر بعملية غسل الراسب .

سؤال /ما العوامل التي تؤدي الى نجاح عملية التحليل الوزني والحصول على نتائج دقيقة بطريقة الترسيب ؟

الجواب

1 - يجب ان يكون الراسب المتكون غير ذائب بدرجة كافية وقابلية ذوبان قليلة ، لاجل عدم حصول خسارة ملحوظة للمكون المراد تقديره عند جمعه بعملية الترشيح .

2 – يجب ان يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة تمكن من فصله عن محلول الترسيب بشكل كمي، ومن ثم غسله للتخلص من الملوثات الذائبة .

3 - يجب ان تكون هناك امكانية لتحويل الراسب الى مادة نقية وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة ،ويمكن الوصول الى ذلك عن طريق التجفيف او الحرق او معاملة الراسب بكواشف كيميائية مناسبة .

قابلية فصل الراسب المتكون بالترشيح ونقاوته

تعتمد عملية فصل الراسب عن محلول الراسب على حجم دقائق الراسب فالراسب اذا كانت دقائقه كبيرة يمكن ان تفصل بسهوله وبسرعة اما اذا كانت دقائقه صغيرة فيحتاج لفصلها استخدام اوساط ترشيح ذات مسامات صغيرة لفصل الراسب الامر الذي يؤدي الى صعوبة وبطئ في عملية الترسيب .

س / ماهي العلاقة بين حجم الراسب ونقاوته ؟

ج / ان دقائق الراسب ذات الحجم الكبير تكون اقل عرضة للتلوث من محيط الراسب .

علل / يجب ان يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة .

الجواب: لغرض التمكن من فصله عن محلول الترسيب بشكل كمي ومن ثم غسله للتخلص من الملوثات الذائبة

علل / يتطلب ان تكون دقائق الراسب كبيرة الحجم .

لكي تكون اقل عرضه للتلوث ولا تمر من وسط الترشيح ولا يتاثر حجمها بعملية غسل الراسب .

العوامل المؤثرة على حجم دقائق الراسب

1 – طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي : فبعض المواد تميل الى تكوين راسب بلوري مثل كبريتات الباريوم عند مقارنتها مع مواد اخرى تحت نفس الظروف التي تجري بها عملية الترسيب .

2 – ذوبانية الراسب : فالرواسب ذات الذوبانية العالية نسبيا في محيط الترسيب تميل الى تكوين رواسب بلورية والعكس صحيح

3 – درجة الحرارة : اجراء عملية الترسيب في درجات الحرارة العالية يؤدي الى تكوين رواسب متبلورة ، لانه بشكل عام ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى زيادة ذوبانية معظم الرواسب اثناء عملية الترسيب ويعني ذلك بطئ الترسيب واتاحة الوقت اللازم لبناء بلورات .

4 - تركيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب : يفضل اجراء الترسيب في محاليل مخففة (للمكون المراد تقديره وللعامل المرسب) مع اضافة محلول العامل المرسب ببطء وتحريك مستمر لمحلول الترسيب ان هذه الظروف جميعها تتيح الوقت الكافي لبناء بلورات الراسب والحصول على راسب متبلور .

سؤال / ما الغاية من اجراء عمليات الترسيب ؟

الجواب / الحصول على راسب متبلور وهي الحالة المرغوبة للراسب .

التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني

ذكرنا سابقا أن التحليل الكيميائي الكمي يتضمن نوعين من طرائق التحليل هما طرائق التحليل الوزني وطرائق التحليل الحجمي . وان عملية التحليل الكمي الوزني تعتمد على عزل وقياس كتلة مادة بشكل نقي وكمي وان خطوة العزل هذه تحتوي على المكون المراد تقديره يمكن ان تتم بعدة طرائق , فقط اخذنا منها طرائق الترسيب وطرائق التطاير . ولا بد من الاشارة الى ان خطوة التطاير تعتمد على ازاحة المكون المتطاير بعد الحرق أو المعاملة بكاشف كيميائي . اما طرائق الترسيب فتعتمد على تفاعلات الترسيب .

ان الخطوة النهائية في عملية التحليل الوزني بطريقة الترسيب هي عملية وزن الراسب بشكل دقيق ، حيث لا تكون الكتلة النهائية للمكون المراد تقديره بل لمادة اخرى تحوي هذا المكون في تركيبها .

فمثلا في عملية تحليل وزني لتقدير الباريوم في عينة يتم ترسيب Ba على هيئة كبريتات الباريوم BaSO4 وبعد اتمام الترسيب يتم وزنه على هيئة كبريتات الباريوم BaSO4 (صيغة وزنية) .



$$Ba^{++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons BaSO_4 \xrightarrow{\text{فصل وترسيب}} BaSO_4$$

مكون مراد تقديره — العامل المرسب — صيغة الترسيب — صيغة وزنية



$$Ca^{++} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CaC_2O_4 \xrightarrow{\text{فصل وحرق}} CaO + CO + CO_2$$

مكون مراد تقديره — العامل المرسب — صيغة الترسيب — صيغة وزنية

انتبه

المقصود بالصيغة الوزنية هي صيغة المكون المراد تقديره او صيغة المركب الذي يحتوي في تركيبه على المكون المراد تقديره والناتج بعد عملية الفصل او التجفيف او الحرق لصيغة الترسيب.

المقصود بصيغة الترسيب مركب ناتج بعد ترسيب المكون المراد تقديره بعامل مرسب مناسب وكما توضحه المعادلات اعلاه .

حسابات التحليل الكمي الوزني

ان الحسابات الكيميائية لمعرفة كمية المادة المراد تقديرها تعتمد اساسا على قوانين النسبة والتناسب والمعتمدة اصلا على المعادلة الكيميائية الموزونة او مجموعة التفاعلات .

ومن اجل تعميم العلاقة بين كتلة المكون المراد تقديره وبين كتلة الصيغة الوزنية تظهر الحاجة الى تعريف وهو المعامل الوزني (gravimetric factor)

المعامل الوزني G_f :

هو النسبة بين الكتلة المولية الوزنية او الجزيئية للمكون المراد تقديره الى الكتلة المولية للصيغة الوزنية (الراسب) بشرط ان تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (عدا الاوكسجين و الهيدروجين) او جزيئات المكون المراد تقديره .

بموجب هذا التعريف يمكننا الآن صياغة العلاقة على الهيئة الاتية

$$G_f \text{ المكون المراد تقديره} = \frac{a}{b} \times \frac{M \text{ المكون المراد تقديره } g/mol}{M \text{ الصيغة الوزنية } g/mol}$$

قيمة G_f خالية من الوحدات

a و b تمثلان اصغر الأعداد لجعل البسط والمقام يحتويان على نفس العدد من ذرات المكون المراد تقديره

مثال 4-6

احسب المعامل الوزني للكلور (مكون يراد تقديره)(M = 33.5 g/mole) في راسب كلوريد الفضة (صيغة وزنية) (M = 143.5 g/mole)

الحل

$$Gf_{cl} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Cl}{M\ AgCl}$$

$$Gf_{cl} = \frac{1}{1} \times \frac{35.5\ g/mol}{143.5\ g/mol} = 0.25$$

سؤال/احسب المعامل الوزني للفسفور(M = 31g/ mol) في $Mg_2P_2O_7$ (M = 224 g / mol)

الحل

من السؤال فان P هو المكون المراد تقديره في راسب $Mg_2P_2O_7$

$$Gf_{P} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ P}{M\ Mg_2P_2O_7}$$

$$Gf_{P} = \frac{2}{1} \times \frac{31\ g/mol}{224\ g/mol} = 0.276$$

سؤال/جد المعامل الوزني لـ SO_2 (64g/mol) في راسب $BaSO_4$ (M = 233 g/mol)

من السؤال فان SO_2 هو المادة المراد تقديرها في الراسب .

الحل

$$Gf_{SO2} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ \text{المكون المراد تقديره}}{M\ \text{الصيغة الوزنية}}$$

$$Gf_{SO2} = \frac{1}{1} \times \frac{M\ SO_2}{M\ BaSO_4}$$

$$Gf_{SO2} = \frac{64\ g/mol}{233\ g/mol} = 0.27$$

تمرين 6 - 3 : اكمل الجدول (جد قيمة G_f للمكون المراد تقديره في الصيغة الوزنية)

اليود في يوديد الفضة

$$G_{f\ I} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ I}{M_{AgI}}$$

$$G_{f\ I} = \frac{1}{1} \times \frac{127\ g/mol}{235\ g/mol} = 0.54$$

Ni في $Ni(C_4H_7N_2O2)_2$

$$G_{f\ Ni} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Ni}{M_{Ni(C4H7N2O2)2}}$$

وحيث ان الصيغتان تحتويان على نفس العدد من ذرات النيكل اذن a = b

$$G_{f\ Ni} = \frac{1}{1} \times \frac{58\ g/mol}{288\ g/mol} = 0.20$$

Fe_3O_4 في Fe_2O_3

$$G_{f\ Fe3O4} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Fe_3O_4}{M\ Fe_2O_3}$$

$$G_{f\ Fe3O4} = \frac{2}{3} \times \frac{232\ g/mol}{160\ g/mol} = 0.967$$

Al_2O_3 في $NH4Al(SO4)_2$

$$G_{f\ NH4Al(SO4)2} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{NH4Al(SO4)2}}{M_{Al2O3}}$$

$$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{237\ g/mol}{102\ g/mol} = 4.64$$

MgI_2 في AgI

$$G_{f\ MgI2} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ MgI_2}{M\ AgI}$$

$$G_{f\ MgI2} = \frac{1}{2} \times \frac{278\ g/mol}{235\ g/mol} = 0.59$$

تمرين 6 - 4/ احسب المعامل الوزني للحديد في راسب Fe_2O_3 (M = 56 g / mol) (M = 160 g / mol)

الحل

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}}\ g/mol}{M_{\text{الصيغة الوزنية}}\ g/mol}$$

$$G_{f\ Fe} = \frac{2}{1} \times \frac{M_{Fe}\ g/mol}{M\ Fe_2O_3\ g/mol}$$

$$G_{f\ Fe} = \frac{2}{1} \times \frac{56\ g/mol}{160\ g/mol} = 0.7$$

اهمية المعامل الوزني في الحسابات

اولا : ايجاد كتلة المكون المراد تقديره بدلالة كتلة الراسب (الصيغة الوزنية) حسب العلاقة الاتية

$$m_{\text{المكون المراد تقديره}} = G_{f\,\text{المكون المراد تقديره}} \times m_{\text{الصيغة الوزنية}}$$

او يمكن صياغة العلاقة الاتية بشكل عام

$$\frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{الصيغة الوزنية}}} = \frac{M_{\text{المكون}}}{M_{\text{الصيغة الوزنية}}} \times \frac{a}{b} = G_{f\,\text{المكون المراد تقديره}}$$

ثانيا : ايجاد النسبة المئوية للمكون المراد تقديره في العينة او النموذج

$$\%\ \text{المكون المراد تقديره} = \frac{m_{\text{المكون المراد تقديره}}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

او

$$\%\ \text{المكون المراد تقديره} = \frac{G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

فائدة : لحل المسائل بطريقة الترسيب :

1 – تعيين كتلة العينة او النموذج .

2- تحديد المكون المراد تقديره والصيغة الوزنية للراسب .

3 – ايجاد قيمة المعامل الوزني للمكون المراد تقديره.

مثال 5-6 / كم هي كتلة اوكسيد الكالسيوم CaO (56g/ mol) الناتج من حرق 3.164 g من اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 (M = 128 g / mol) حرقا تاما حسب التفاعل $CaC_2O_4 \rightarrow CaO + CO_2 + CO$

الحل

$$G_{f\,CaO} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ CaO\ g/mol}{M\ CaC_2O_4}$$

$$G_{f\,CaO} = \frac{1}{1} \times \frac{56 g/mol}{128 g/mol} = 0.437$$

$$m_{CaO} = G_{f\,CaO} \times m_{CaC_2O_4}$$

$$m_{CaO} = 0.437 \times 3.164 g$$

$$m_{CaO} = 1.382\ g$$

تمرين 6- 5 /

تمت معاملة 120 g من مركب عضوي مع حامض النتريك ثم اضيف الى المحلول الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كميا على هيئة كلوريد الفضة AgCl (M=143.5g/mol) احسب النسبة المئوية للكلور Cl (M= 35.5 g/mol) في المركب اذا علمت ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153 g

الحل /

اولا نجد المعامل الوزني للكلور في AgCl $Cl \rightarrow AgCl$

$$G_{f\ Cl} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}}\ g/mol}{M_{\text{الصيغة الوزنية}}\ g/mol}$$

$$G_{f\ Cl} = \frac{1}{1} \times \frac{M_{Cl}\ g/mol}{M_{AgCl}\ g/mol}$$

$$G_{f\ Cl} = \frac{35.5\ g/mol}{143.5\ g/mol} = 0.247$$

$$m_{Cl} = G_{f\ Cl} \times m_{AgCl}$$

$$m_{Cl} = 0.247 \times 153g$$

$$m_{Cl} = 37.85\ g$$

$$\%\ Cl = \frac{m_{Cl}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\%\ Cl = \frac{37.8\ g}{120\ g} \times 100\% = 31.5\ \%$$

تمرين 6 - 6

تم ترسيب محتوى الالمنيوم الموجود في عينة كتلتها 0.764 g بعد اذابتها على هيئة $Al_2O_3 . XH_2O$ باستعمال زيادة من محلول الامونيا المائي NH_4OH وبعد فصل الراسب المتكون وغسلة ثم تجفيفة ليتحول الى Al_2O_3

1 - عين صيغة الترسيب والصيغة الوزنية في عملية التحليل

2– هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية

3- احسب النسبة الوزنية لـ Al_2O_3 102 g / mol =M في العينة اذا علمت ان الكتلة النهائية للصيغة الوزنية التي تم الحصول عليها كان مساويا لـ 0.127 g

4 - احسب النسبة المئوية للالمنيوم (M = 27 g / mol)

الحل :

1 : صيغة الترسيب $Al_2O_3 . XH_2O$, الصيغة الوزنية فهي Al_2O_3

2 : لا يمكن الاعتماد على صيغة الترسيب $Al_2O_3 . XH_2O$ كصيغة وزنية لايجاد كمية المكون المراد تقديره (Al_2O_3 او Al) وذلك لانها صيغة مجهولة التركيب الكيميائي الدقيق حيث ان عدد جزيئات ماء التبلور غير معلومة على وجه الدقة وبالتالي لايمكن تحويل كتلتها الى كتلة Al_2O_3 او Al المطلوبتين

3 : لحساب النسبة المئوية ل Al_2O_3

$$\% Al_2O_3 = \frac{m Al_2O_3}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\% Al_2O_3 = \frac{0.127\ g}{0.764\ g} \times 100\% = 16.62\%$$

4 / لحساب النسبة المئوية للالمنيوم في العينة

يحسب المعامل الوزني للالمنيوم في اوكسيد الالمنيوم اولا

$$2Al \rightarrow Al_2O_3$$

$$G_f\,Al = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Al\ \ g/mol}{M\ Al_2O_3\ \ g/mol}$$

$$G_f\,Al = \frac{2}{1} \times \frac{27\ \ g/mol}{102\ \ g/mol} = 0.529$$

$$\% Al = \frac{G_f\,Al \times m\,Al_2O_3}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\% Al = \frac{0.529 \times 0.127\ g}{0.764} \times 100\% = 8.8\,\%$$

سؤال / في تجربة لتحليل المنغنيز(Mn) لحساب نسبة معدن المنغنيز تم تحويله بعملية الترسيب الى فوق أوكسيد المنغنيز Mn_3O_4 (M = 228.8) وتم وزنه .فإذا كان 3.04 g من العينة تنتج 0.252 g من Mn_3O_4 .

1 - احسب النسبة المئوية لأوكسيد المنغنيز Mn_2O_3 (M = 157.9 g / mol)

2-احسب النسبة المئوية للمنغنيز في العينة (M = 54.94)

الحل / اولا :

$$\% Mn_2O_3 = \frac{G_{f\ Mn_2O_3} \times m\ Mn_3O_4\ g}{m_{\text{العينة}}\ g} \times 100\%$$

$$G_{f\ Mn_2O_3} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Mn_2O_3\ g/mol}{M\ Mn_3O_4\ g/mol}$$

$$G_{f\ Mn_2O_3} = \frac{3}{2} \times \frac{157.9}{228.8} = 1.035$$

$$\% Mn_2O_3 = \frac{G_{f\ Mn_2O_3} \times m_{Mn_3O_4}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\% Mn_2O_3 = \frac{1.035 \times 0.252\ g}{3.04\ g} \times 100\%$$

$$\% Mn_2O_3 = 8.58\ \%$$

الحل / ثانيا

$$G_f\ Mn = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Mn\ g/mol}{M\ Mn_3O_4\ g/mol}$$

$$G_f\ Mn = \frac{3}{1} \times \frac{54.94}{228.8} = 0.72$$

$$\% Mn = \frac{G_f\ Mn \times m\ Mn_3O_4}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\% Mn = \frac{0.72 \times 0.252\ g}{3.04\ g} \times 100\%$$

$$\% Mn = 5.\ 97\ \%$$

سؤال / عينة تزن 354 mg بعد اجراء عمليات التحليل الكمي الوزني من اذابة وفصل وتجفيف نتج راسب وزنه 187 mg من بروميد الفضة (M = 187.8 g/ mol) . احسب النسبة المئوية للبروم (M = 79.9 g/ mol)في العينة .

الحل : المكون المراد تقديره هو البروم بينما صيغة الراسب هي AgBr

$$G_f\ Br = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Br\ g/\ mol}{M\ Ag\ Br\ \ g/ mol}$$

$$G_f\ Br = \frac{1}{1} \times \frac{79.9}{187.8} = 0.425$$

$$m_{Br} = G_{f\ Br} \times m_{AgBr}$$

$$m\ Br = 0.425 \times 187m\ g$$

$$m\ Br = 79.475\ mg$$

$$Br\ \% = \frac{m\ Br}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$Br\ \% = \frac{79.475\ mg}{354\ mg} \times 100\%$$

$$Br\ \% = 22.45\ \%$$

سؤال / تم ترسيب محتوى الحديد الموجود في عينة كتلتها 865 mg بعد اذابتها على هيئة $Fe(OH)_3$ XH_2O وبعد عملية فصل الراسب المتكون وحرقه لتحويله الى Fe_2O_3 (M = 159.7 g / mol) وجد ان وزن Fe_2O_3 يساوي 262 mg . احسب النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 (M = 231.5 g / mol) في العينة

الحل : المكون المراد تقديره هو Fe_3O_4 وصيغة الراسب Fe_2O_3

$$G_{f\ Fe3O4} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Fe3O4}\ g/mol}{M_{Fe2O3}\ g/mol}$$

$$G_{f\ Fe3O4} = \frac{2}{3} \times \frac{231.5\ g/mol}{159.7\ g/mol} = 0.966$$

$$m_{Fe3O4} = G_{f\ Fe3O4} \times m\ Fe_2O_3$$

$$m_{Fe3O4} = 0.966 \times 262\ mg = 253.1\ mg$$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{m_{Fe3O4}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{253.1\ mg}{865\ mg} \times 100\% = 29.25\ \%$$

6-6: التحليل الحجمي

وهو احد طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي تعتمد بالأساس على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول الكاشف الكيميائي (تركيزه معلوم بدقة) عند تفاعله كميا مع محلول المكون المراد تقديره(تركيزه مجهول)

المحلول القياسي :

هو ذلك المحلول الذي يحوي حجم معين منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (عدد غرامات مكافئة او عدد مولات او عدد غرامات .. الخ) يستخدم لتعين تركيز مادة مجهولة التركيز من خلال عمليات المعايرة (التسحيح) وينقسم الى محلول قياسي اولي ومحلول قياسي ثانوي .

المحلول القياسي الاولي

هو محلول ناتج من اذابة كتلة معلومة من مادة قياسية في حجم معلوم من الماء المقطر .مثل كربونات الصوديوم و رباعي بورات الصوديوم (البوراكس) و حامض الاوكزاليك و حامض البنزويك .

المحلول القياسي الثانوي

وهو المحلول المحضر بعملية المعايرة والذي من خلالها يتم تعيين تركيز المحلول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كميا مع كمية معلومة من مادة قياسية .

علل/ يلجأ الى تحضير محلول قياسي ثانوي .
ج / لعدم توفر مادة اولية لمركب الكاشف .

مثال تحضير محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم

نذيب كمية معلومة منها في حجم معلوم من الماء وبذلك نحصل على محلول ذو تركيز تقريبي لان هيدروكسيد الصوديوم مادة غير اولية لانها مادة غير نقية .
لذا لابد من تحديد التركيز الحقيقي بمعايرته مع مادة اولية نقية مثل فثالات الصوديوم الحامضية بعد ذلك يمكن استخدام هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة مواد اخرى مثل حامض الكبريتيك .

شروط المواد القياسية المستعملة لتحضير محاليل قياسية اولية

1- يجب ان تكون ذات نقاوة عالية .
2- يجب ان لا تمتص مكونات الهواء الجوي (الرطوبة او الاوكسجين او ثنائي اوكسيد الكربون) ولا تتاثر بالضوء .
3- يفضل ان تكون لها كتلة مكافئة عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج اثناء عملية الوزن اللازمة لتحضير المحلول .
4- يجب ان تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل .
5- يفضل ان لا تكون سامة .
6 - يفضل ان تكون رخيصة الثمن ومتوفرة .

التسحيح

هي الاضافة التدريجية للمحلول القياسي من السحاحة الى المحلول المجهول الموجود في دورق ارلنيماير لحين اكتمال التفاعل الكيميائي بين الكاشف الكيميائي المضاف والمكون المراد تقديره لحين الوصول الى نقطة نهاية التفاعل ، وتكون الغاية منها هي ايجاد تركيز المحلول المجهول بدلالة تركيز المحلول القياسي عن طريق قياس الحجوم المستهلكة في العملية بدقة.

نقطة التكافؤ

هي نقطة افتراضية يكون من المفروض عندها ان تتكافئ كمية المادة القياسية المضافة من السحاحة مع كمية المادة المجهولة الموجودة في الدورق.

كيفية تحديد نقطة التكافؤ

من خلال حدوث تغير لون المحلول او تكون راسب يمكن ملاحظته بسهولة بالعين المجردة .

الدلائل :

هي مركبات كيميائية تضاف عادة الى محلول التسحيح ولا تشترك في التفاعل بل يتغير لونها اوأحد صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة نهاية التفاعل .

نقطة نهاية التفاعل

هي نقطة يكتمل عندها التفاعل المستعمل في عملية التسحيح بين المادة القياسية والمادة المجهولة ويحدد موقعها عمليا بالاعتماد على استخدام احد الدلائل المناسبة .

علل/ يحصل اختلاف بين نقطة التكافؤ ونقطة نهاية التفاعل .

الجواب / سبب الاختلاف هو خطأ التسحيح .

خطأ التسحيح :

هو مقياس بين موقع نقطة التكافؤ النظرية ونقطة نهاية التفاعل المقاسة عمليا في عملية التسحيح .

علل/ يستعاض احيانا عن مصطلح التحليل الحجمي بمصطلح التحليل التسحيحي بينما يبقى التحليل الحجمي اكثر شمولا .

جواب / باعتبار التسحيح اكثر شيوعا واستعمالا ويبقى التحليل الحجمي اكثر شمولا كونه يشمل اضافة الى التحليل باستعال عمليات التسحيح و عمليات التحليل الحجمي الكمي التي تتضمن تحليل الغازات ايضا

شروط التفاعلات الكيميائية في عمليات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح :

1- يجب ان يكون التفاعل بسيط ويمكن التعبير عنه بمعادلة متوازنة بين الكاشف الكيميائي والمادة المراد تقديرها .
2- ان يكون التفاعل غير انعكاسي .
3- يجب ان يكون التفاعل سريع جدا ويمكن اضافة عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل .
4- يجب ان تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل من الناحية العملية وذلك عن طريق حصول تغير ملحوظ في احدى صفات المحلول عند او بالقرب من نقطة التكافؤ يؤدي الى تحديد نقطة انتهاء التفاعل

التفاعلات الكيميائية التي يمكن استعمالها بنجاح في عمليات التسحيح والتي تنطبق عليها الشروط اعلاه

1- تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل) يتحد ايون الهيدروجين مع ايون الهيدروكسيد في تكوين الماء تسحيح محلول حامض قوي او محلول الملح لقاعدة ضعيفة مع محلول قياسي من قاعدة قوية او بالعكس

2- تفاعلات الاكسدة والاختزال تتضمن كل التفاعلات التي يحدث فيها تغير في الاعداد التاكسدية للمواد المشتركة فيها ويكون المحلول القياسي اما عاملا مختزلا او عاملا مؤكسدا.

3- عمليات الترسيب تتضمن اتحاد الايونات الموجبة مع الايونات السالبة عدا ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد لتكوين رواسب بسيطة .

4- تكوين معقد يتضمن اتحاد الايونات الموجبة مع الايونات السالبة عدا ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيد لتكوين مركبات معقدة ذائبة قليلة التفكك وتكوين اواصر تناسقية .

طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح

بدلالة التركيز المولاري (المولارية) Molarity :

التركيز المولاري :

يمثل عدد المولات الذائبة في لتر واحد من المحلول أي :

$$M = \frac{n}{V}$$

او $n = M \cdot V$

$$m_g = M_{mole/L} \times M_{g/mole} \times V_L$$

او يمكن التعبير بدلالة mmol /m L

$$M_{(mmol/mL)} = \frac{n_{(mmol)}}{V_{(mL)}}$$

علما ان mmol /m L = mol / L

وان $M_{mmol/mL} \times V_{(mL)} = mmol$

بدلالة التركيز العياري : Normality N

التركيز النورمالي :

يمثل عدد المكافئات الغرامية Eq المذابة في لتر من المحلول او عدد المكافئات الملي غرامية meq الذائبة في مليلتر واحد من المحلول ووحدتها هي eq / L او meq / m L

$$N_{eq/L} = \frac{Eq_{(eq)}}{V_{(L)}}$$

او

$$N_{meq/mL} = \frac{Eq_{meq}}{V_{ml}}$$

وان عدد المكافئات الغرامية Eq للمادة نسبة كتلتها m_g الى كتلتها المكافئة E M اي

$$Eq = \frac{m_g}{E\,M_{g/eq}}$$

او بصورة عامة

$$N = \frac{m_g}{E\,M_{g/eq} \times V_L}$$

ويمكن صياغة العلاقة بطريقة اخرى

$$m_g = N_{eq/L} \times E\,M_{g/eq} \times V_L$$

ملاحظات

1- لايجاد كتلة المادة نستخدم العلاقة $m_g = M_{mole/L} \times M_{g/mole} \times V_L$ اذا التركيز بالمولارية

2- لايجاد كتلة المادة نطبق العلاقة $m_g = N_{eq/L} \times EM_{g/eq} \times V_L$ اذا كان التركيز بالنورمالية (العيارية)

3- ان التعبير عن التركيز بدلالة العيارية يتطلب منا معرفة ايجاد الكتل المكافئة للمواد E M

الكتلة المكافئة Equivalent Mass (E M)

لكي لا يقع الالتباس بين مفهوم الكتلة المولية والكتلة المكافئة لابد من توضيح ان الكتلة المولية تساوي مجموع الكتل الذرية للذرات التي تكوّن تلك المادة . اذن هي كمية ثابتة ووحداتها هي g / mol فمثلا الكتلة المولية لهيدروكسيد الصوديوم تساوي 40 g / mol .
اما الكتلة المكافئة فتمثل كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولا واحدا من المكون الفعال (المادة التي تشترك في التفاعل وقد تكون ايون او الالكترونات مكتسبة او مفقودة) والكتلة المكافئة EM كمية غير ثابتة تتغير مع تغير نوع التفاعل الذي تشترك فيه ، وهذا يعني انه من الممكن ان يكون لمركب واحد اكثر من كتلة مكافئة واحدة تبعا لنوع التفاعل ووحداتها هي g/ eq
ولنوضح الموضوع اكثر وحسب المثال التالي
حامض الكبريتيك H_2SO_4 كتلته المولية تساوي 98 g / mol المكون (الجزء) الفعال فيه (الذي يشترك في التفاعل) هو يتمثل بذرتي الهيدروجين بمعنى ان هنالك مولين من ذرات الهيدروجين يمكنه ان يستهلك مولا واحدا من الهيدروجين او يستهلك مولين فالكتلة المكافئة عند استهلاك مولا واحدا من الجزء الفعال تساوي كتلته المولية مقسوما على مول واحد من الهيدروجين اما اذا استهلك المولين منه فتكون الكتلة المكافئة تساوي كتلته المولية مقسوما على مولين من الهيدروجين . وهكذا ينطبق القول في حالة الالكترونات المكتسبة او المفقودة .

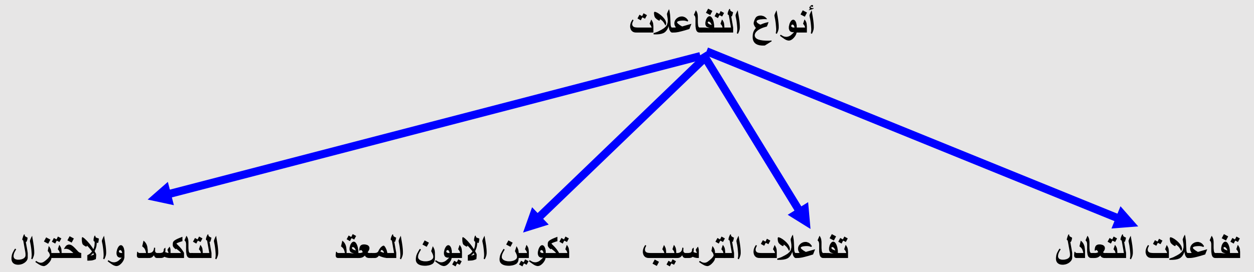
ان العلاقة التي بين الكتلة المولية والكتلة المكافئة ترتبط مع الجزء الفعال ويمكن كتابتها على النحو التالي

$$EM_{g/eq} = \frac{M \ g/mol}{\eta \ eq/mol}$$

η (تقرأ ايتا) يمثل عدد مولات الجزء الفعال من المادة التي تشترك في التفاعل وعند تحديد الجزء الفعال من المادة ومن خلال الاعتماد على نوع التفاعل يمكن تعيين قيمة η والتي تكون ≥ 1 ووحدته هي eq/mol

لقد دعت الضرورة الى استعمال التركيز العياري وذلك لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من مادة ما على مول واحد او اكثر من الصنف (الجزء) الفعال . لذلك يفضل استعماله في حسابات التسحيح

<u>ان حسابات الكتلة المكافئة يتوقف على نوع التفاعل وعلى قيمة (ايتا) وفي ما يلي وصفا مفصلا لكيفية حساب الكتلة المكافئة</u>



حساب الكتلة المكافئة للمركبات

اولا : تفاعلات التعادل : وتشمل

-1 تفاعل حامض مع قاعدة

2 - تفاعل ملح مشتق من حامض قوي وقاعدة ضعيفة (ملح حامضي) مع قاعدة قوية

3 - تفاعل ملح مشتق من قاعدة قوية وحامض ضعيف (ملح قاعدي) مع حامض قوي

ويمكننا معرفة هذا النوع من التفاعل اما انه يذكر عبارة تفاعل تعادل او يعطي معادلة تفاعل حامض مع قاعدة او مع ملح ... الخ

أ - الكتلة المكافئة للحامض :

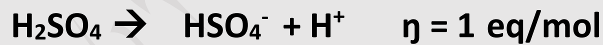
كتلة الحامض التي تحتوي على مول واحد من ذرات الهيدروجين القابلة للابدال او الاشتراك في التفاعل .

$$E\ M\ g/eq = \frac{M\ acid\ \ g/mol}{\eta\ \ eq/mol}$$

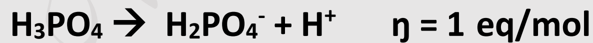
η تمثّل عدد ذرات الهيدروجين المتاينة في الصيغة (الجزء الفعّال)

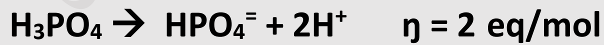
امثلة :


$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ $\eta = 1\ eq/mol$


$H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H^+$ $\eta = 1\ eq/mol$


$H_2SO_4 \rightarrow SO_4^- + 2H^+$ $\eta = 2\ eq/mol$


$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- + H^+$ $\eta = 1\ eq/mol$


$H_3PO_4 \rightarrow HPO_4^= + 2H^+$ $\eta = 2\ eq/mol$

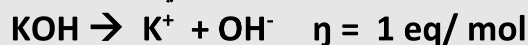

$H_3PO_4 \rightarrow PO_4^{3-} + 3H^+$ $\eta = 3\ eq/mol$

ب - الكتلة المكافئة للقاعدة :

كتلة القاعدة التي تحتوي على مول واحد من مجاميع الهيدروكسيد القابلة للابدال في التفاعل

$$E\ M\ g/eq = \frac{M\ base\ \ g/mol}{\eta\ \ eq/mol}$$

η تمثل عدد ايونات الهيدروكسيد المتاينة في الصيغة


$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ $\eta = 1\ eq/mol$


$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ $\eta = 2\ eq/mol$


$Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3OH^-$ $\eta = 3\ eq/mol$

ج - الكتلة المكافئة للملح الحامضي اوالملح القاعدي التي تعاني تحللا مائيا

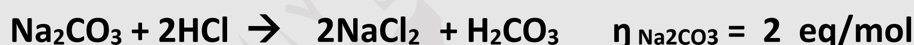
نكتب معادلة موزونة لتفاعل الملح مع حامض او قاعدة ثم نجد عدد مولات الجزء الفعال من الحامض (عدد مولات ايون الهيدروجين) التي تتفاعل مع الملح القاعدي او نجد (عدد مولات ايون الهيدروكسيد) التي تتفاعل مع الملح الحامضي

ثم نطبق العلاقة

$$E\,M_{g/eq} = \frac{M_{salt}\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

حيث η تمثل عدد ايونات الهيدروجين التي تتفاعل مع الملح القاعدي او بعبارة اخرى عدد ايونات الهيدروجين القادمة من الحامض التي تتحد مع الجذر السالب من الملح القاعدي . او تمثل عدد ايونات الهيدروكسيد القادمة من القاعدة التي تتفاعل مع الملح الحامضي او بعبارة اخرى عدد ايونات الهيدروكسيد التي تتحد مع الايون الموجب من الملح الحامضي

امثلة :


$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl_2 + H_2CO_3 \qquad \eta_{Na2CO3} = 2\ eq/mol$


$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl \qquad \eta_{Na2CO3} = 1\ eq/mol$


$NaCN + HCl \rightarrow NaCl + HCN \qquad \eta_{NaCN} = 1\ eq/mol$


$2\,NaCN + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCN \qquad \eta_{NaCN} = 1\ eq/mol$


$Na_2B_4O_7 + 2\,H^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 \qquad \eta_{Na2B4O7} = 2\ eq/mol$


$2\,NH_4Cl + Ba(OH)_2 \rightarrow 2\,NH_4OH + BaCl_2 \qquad \eta_{NH4Cl} = 1\ eq/mol$


$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_4OH + NaCl \qquad \eta_{NH4Cl} = 1\ eq/mol$


$(NH_4)_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2NH_4OH \qquad \eta_{NH4Cl} = 2\ eq/mol$ لماذا ؟

ثانيا - تفاعلات الترسيب وتكوين الايونات المعقدة

1 / تفاعلات الترسيب :

يمكن معرفة ذلك اما معادلة ناتج المعادلة مركب بشكل راسب او عبارة تفاعل ترسيب

الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل ترسيب :

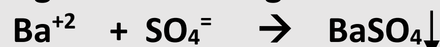
هي الكتلة التي تحتوي او تتفاعل مع مول واحد من ايون موجب احادي الشحنة

$$E\,M_{g/eq} = \frac{M\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

η تمثل عدد الايونات الموجبة × تكافؤها

مثال


$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$


$Ba^{+2} + SO_4^{=} \rightarrow BaSO_4\downarrow$

مثال / احسب الكتلة المكافئة لنترات الفضة والمستخدمة في تفاعل ترسيب


$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl_s + NaNO_3$

الحل

η تمثل عدد ايونات الفضة × تكافؤها

اذن الجزء الفعال (ايتا) هنا سيعتمد على عدد ايونات الفلز او الايونات الموجبة وتكافوه وهو خاص فقط في تفاعلات الترسيب .

2 / تفاعلات تكوين المعقد

الكتلة المكافئة التي تشترك في تفاعل تكوين معقد : كتلة المادة التي تهب او تكتسب مزدوج الكتروني .اي ان الجزء الفعّال هو المزدوجات الالكترونية التي تهبها الجزيئة او الايون (الليكند) او المزدوجات الالكترونية التي تكتسبها الذرة المركزية .

$$E\,M\ g/eq = \frac{M \quad g/mol}{\eta \quad eq/mol}$$

η تمثل عدد المزدوجات الالكترونية التي وهبها الليكند او التي اكتسبها الفلز .

لاحظ ان المزدوجات الالكترونية اما ان يمنحها الليكند وعادة عددها هو مزدوج الكتروني واحد اذا كان احادي المخلب او مزدوجان اثنان اذا كان ثنائي المخلب .. اما المزدوجات الالكترونية التي يكتسبها الفلز فهي بعدد الاواصر التناسقية التي يشكلها الليكند مع الفلز او بعدد الليكندات الاحادية المخلب والمرتبطة تناسقيا مع الفلز

وهذا يقودنا الى ان الجزء الفعال يعتمد اما على المزدوجات الالكترونية التي يمنحها او يهبها الليكند او على المزدوجات الالكترونية التي يكتسبها الفلز والامر يتوقف هنا على طبيعة تكوين المعقد ومن هو المسؤول عن تكوينه الليكند ام الفلز ؟

امثلة : جد η في المركبات التالية (KI , BaI_2 , $HgCl_2$, $AgNO_3$, Ag_2SO_4 , NH_3)

الجواب



المادة التي اشتركت في تكوين الايون المعقد هي اليود في KI وقد وهب الايون الواحد منه مزدوجا الكترونيا للزئبق اذن $\eta = 1$ للمركب KI



المادة التي اشتركت في تكوين الايون المعقد هي اليود في $BaCl_2$ وقد وهبت ذرة واحدة منه مزدوجا الكترونيا للزئبق في حين هناك ذرتين في الصيغة BaI_2 اذن $\eta = 2$ للصيغة BaI_2



المادة التي اشتركت في تكوين الايون المعقد هي الزئبق في $HgCl_2$ وقداكتسب اربع مزدوجا ت الكترونية من ذرات اليود اذن $\eta = 4$ للصيغة $HgCl_2$



المادة التي اشتركت في تكوين الايون المعقد هي الفضة في $AgNO_3$ وقد اكتسبت مزدوجين الكترونيين من الامونيا اذن $\eta = 2$ للمركب $AgNO_3$



المادة التي اشتركت في تكوين الايون المعقد هي الفضة وقد اكتسبت مزدوجين الكترونيين من الامونيا ولكون هناك ذرتان في الصيغة $Ag_2\,SO_4$ اذن $\eta = 4$ للمركب $Ag_2\,SO_4$



المادة التي اشتركت في تكوين المعقد هي الامونيا وقد وهبت كل جزيئة منها مزدوجا الكترونيا واحدا اذن $\eta = 1$ للامونيا

ثالثا - تفاعلات الاكسدة والاختزال :

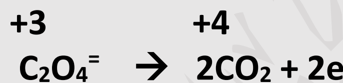
هنا يستوجب كتابة معادلة كي نتمكن من معرفة عدد الالكترونات المكتسبة او المفقودة علينا معرفة العامل المختزل (مادة تعاني تاكسدا) ومعرفة العامل المؤكسد(مادة تعاني اختزالا)

1 : الكتلة المكافئة للعامل المختزل (المادة التي تعاني تأكسدا) = $\dfrac{\text{الكتلة المولية للمركب او الايون}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة} \times \text{عدد الذرات التي شملها التغير}}$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\quad g/mol}{\eta\quad eq/mol}$$

η = عدد عدد الالكترونات المفقودة × عدد الذرات التي شملها التغير

مثال :



$$\overset{+3}{C_2O_4^{=}} \rightarrow \overset{+4}{2CO_2} + 2e$$

ذرة الكربون شملها التغير عدد الالكترونات المفقودة تساوي 1ولما كان هناك ذرتين من الكربون اذن الجزء الفعال تساوي 2 لايون $C_2O_4^{=}$

2 : الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد (المادة التي تعاني اختزالا) = $\dfrac{\text{الكتلة المولية للمركب او الايون}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة} \times \text{عدد الذرات التي يشملها التغير}}$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\quad g/mol}{\eta\quad eq/mol}$$

(تمثل عدد الالكترونات المكتسبة × عدد الذرات التي يشملها التغير)

امثلة لتحديد η

مثال 1



$$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5Fe^{+2} \rightarrow 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

η للمنغنيز = 5 لان المنغنيز في المتفاعلات يظهر بعدد تاكسدي = +7 بينما في النواتج ظهر= + 2 اذن عدد الالكترونات المكتسبة = 5 (اختزل المنغنيز باعتباره عامل مؤكسد)

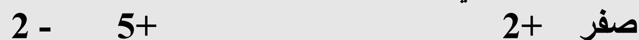
η للحديد = 1 لان العدد التاكسدي للحديد في يمين المعادلة = 3 + بينما في يسارها = +2 اذن عدد الالكترونات المفقودة = 1 (تاكسد الحديد اذن يعتبر عامل مختزل)

مثال 2



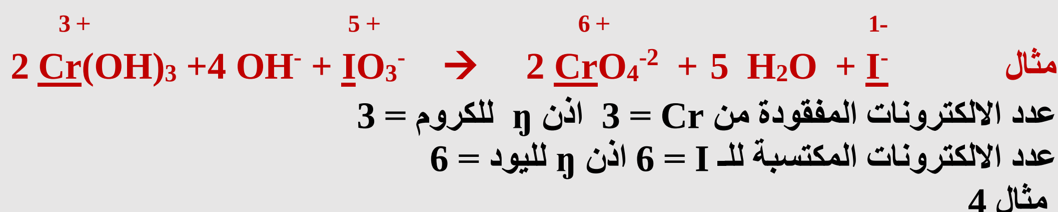
$$3\,CdS + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cd(NO_3)_2 + 2\,NO + 3S + 4\,H_2O$$

اولا : نحدد العناصر التي عانت تاكسدا واختزالا



$$Cd\underset{-2}{\underline{S}} + H\underset{5+}{\underline{N}}O_3 \rightarrow Cd(NO_3)_2 + \underset{2+}{\underline{N}}O + \underset{\text{صفر}}{\underline{S}} + H_2O$$

عدد الالكترونات المفقودة من S = 2 اذن η للكبريت = 2 وعدد الالكترونات المكتسبة للـ N = 3 اذن η للنتروجين = 3

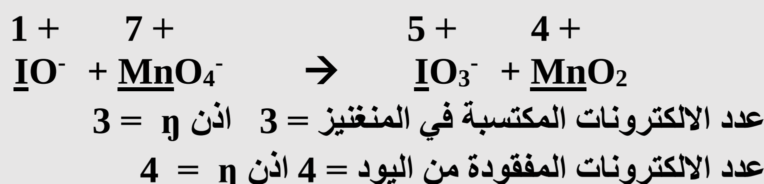


مثال $\overset{3+}{2\,\underline{Cr}(OH)_3} + 4\,OH^- + \overset{5+}{\underline{I}O_3^-} \rightarrow \overset{6+}{2\,\underline{Cr}O_4^{-2}} + 5\,H_2O + \overset{1-}{\underline{I}^-}$

عدد الالكترونات المفقودة من Cr = 3 اذن ŋ للكروم = 3

عدد الالكترونات المكتسبة لـ I = 6 اذن ŋ لليود = 6

مثال 4



$\overset{1+}{\underline{I}O^-} + \overset{7+}{\underline{Mn}O_4^-} \rightarrow \overset{5+}{\underline{I}O_3^-} + \overset{4+}{\underline{Mn}O_2}$

عدد الالكترونات المكتسبة في المنغنيز = 3 اذن ŋ = 3

عدد الالكترونات المفقودة من اليود = 4 اذن ŋ = 4

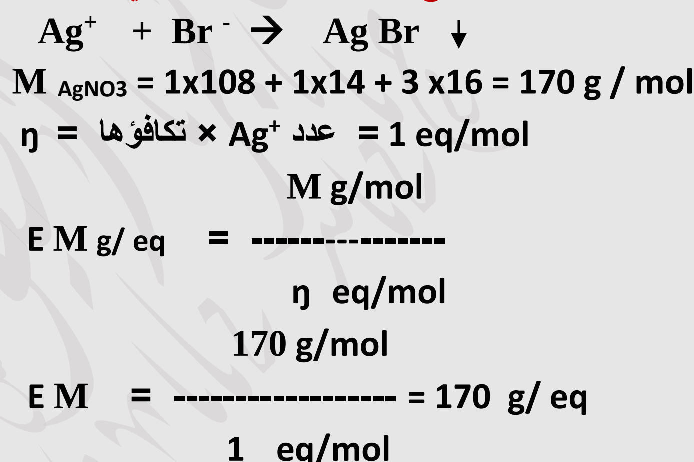
انتبه : لحساب الكتلة المكافئة للمادة يجب ان نحدد نوع التفاعل الذي تشترك فيه هذه المادة

علل/ يفضل استخدام العيارية في الحسابات المعتمدة على التسحيح .

الجواب / لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من المادة على مول واحد او اكثر من الصنف الفعال .

تمرين 6 - 7 : احسب M و ŋ و الكتلة المكافئة

أ – لنترات الفضة $AgNO_3$ بتفاعل الترسيب الاتي



$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr \downarrow$

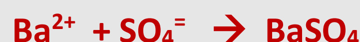
$M_{AgNO_3} = 1x108 + 1x14 + 3x16 = 170\ g/mol$

ŋ = عدد Ag^+ × تكافؤها = 1 eq/mol

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ g/mol}{ŋ\ eq/mol}$$

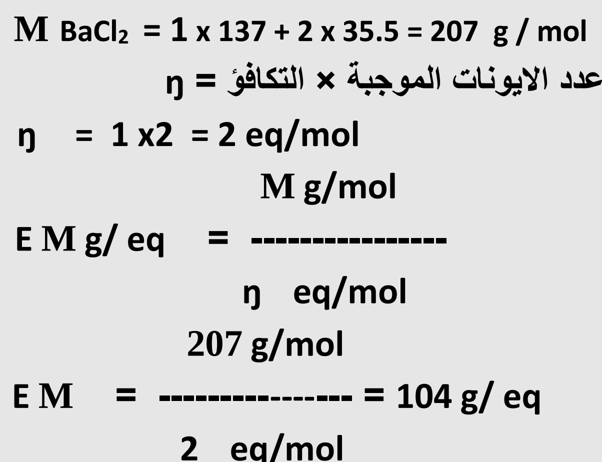
$$E\,M = \frac{170\ g/mol}{1\ eq/mol} = 170\ g/eq$$

ب – كلوريد الباريوم $BaCl_2$ بتفاعل الترسيب الاتي



$Ba^{2+} + SO_4^{=} \rightarrow BaSO_4$

الحل



$M_{BaCl_2} = 1 x 137 + 2 x 35.5 = 207\ g/mol$

ŋ = عدد الايونات الموجبة × التكافؤ

ŋ = 1 x2 = 2 eq/mol

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ g/mol}{ŋ\ eq/mol}$$

$$E\,M = \frac{207\ g/mol}{2\ eq/mol} = 104\ g/eq$$

ج : $Fe_2(SO_4)_3$ بتفاعل الترسيب التالي	د – Na_2CO_3 بتفاعل التعادل الاتي
$Fe_2(SO_4)_3 + Pb^{++} \rightarrow PbSO_4 + 2Fe^{3+}$	$Na_2CO_3 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + CO_2 + H_2O$
الحل	$M\ Na_2CO_3 = 2 \times 23 + 1 \times 12 + 3 \times 16 = 106$ g/ mol
$M_{Fe2(SO4)3} = 2 \times 56 + 3 \times 32 + 12 \times 16 = 400$	ايجاد ŋ
ŋ = عدد الايونات الموجبة × التكافؤ	عدد مولات ايون الهيدروجين = 2
ŋ = 2 x 3 = 6 eq/mol	اذن ŋ =2 eq/mol
$E\,M\ g/eq = \dfrac{M\ g/mol}{ŋ\ eq/mol}$	$E\,M\ g/eq = \dfrac{M\ g/mol}{ŋ\ Eq/mol}$
$E\,M = \dfrac{400\ g/mol}{6\ eq/mol} = 66.7\ g/eq$	$E\,M = \dfrac{106\ g/mol}{2\ eq/mol} = 53\ g/eq$

هـ - BaI_2 بتكوين ايون معقد الاتي : $BaI_2 + Hg^{2+} \rightarrow Ba^{2+} + HgI_4^{2-}$

الحل

$M\ BaI_2 = 1 \times 137 + 2 \times 127 = 391$ g / mol

في الايون المعقد HgI_4^{2-} ان اليود قد وهب مزدوج الكتروني واحد للزئبق وحيث ان المركب يحتوي على مولين من اليود اذن عدد المزدوجات الموهوبة = 2

ŋ =2 eq/mol

$$E\,M\ g/ = \frac{M\ g/mol}{ŋ\ eq/mol} = 195.5\ g/eq$$

و – $Na_2S_2O_3$ بتفاعل تاكسد واختزال الاتي : $2S_2O_3^{=} \rightarrow S_4O_6^{=}$

الحل

$M_{Na2S2O3} = 2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16 = 158$ g/mol وحسب المعادلة فان

عدد الشحنات السالبة التي يحملها مولين من ايون الثايو= - 4 بينما يحمل الايون $S_4O_6^{2-}$= - 2

عدد الالكترونات المفقودة لمول واحد من ايون الثايو = 1 e

ŋ = 1 eq/ mol عدد الالكترونات المفقودة في عملية الاكسدة

طريقة اخرى لمعرفة ŋ

"في جذر الثيوسلفات معدل العدد التأكسدي للكبريت هو 2+ بينما في ايون رابع الثايونات يكون معدل العدد التأكسدي للكبريت هو 2.5+ ومعدل التغيير لكل ذرة كبريت هو 0.5 ولما كان في جذر الثايوسلفات ذرتين من الكبريت فان التغيير الكلي في العدد التأكسدي هو واحد "

$$E\,M = \frac{M\ g/mol}{ŋ\ eq/mol} = 158\ g/eq$$

مثال 6 – 6 : احسب الكتلة المكافئة لكل من المواد المشتركة في التفاعلات الاتية



$Pb(NO_3)_{2\,aq} + 2KI_{aq} \rightarrow PbI_{2\,s} + 2K^+_{aq} + 2NO_{2\,aq}$

التفاعل هو ترسيب

أ – الكتلة المكافئة للمركب $Pb(NO_3)_2$

عدد ايونات Pb في المركب × التكافؤ = η

$\eta = 2 \times 1 = 2$

$M_{(Pb(NO3)2)} = 331 g/mole$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

$$E\,M_{(Pb(NO3)2)} = \frac{331g/mole}{2\ eq/mol} = 165.5\ g/eq$$

ب – الكتلة المكافئة للمركب KI

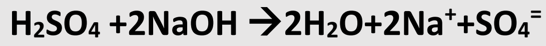
عدد ايونات K في المركب KI × التكافؤ = η

$\eta = 1 \times 1 = 1$

$M_{KI} = 1x39 + 1x137 = 166\ g/mole$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

$$E\,M_{KI} = \frac{166g/mole}{1\ eq/mol} = 166\ g/eq$$



$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2H_2O + 2Na^+ + SO_4^=$

التفاعل هومن نوع حامض – قاعدة

أ – الكتلة المكافئة للمركب H_2SO_4

عدد ذرات الهيدروجين القابلة للتاين = η

$\eta = 2\ eq/mole$

$M_{H2SO4} = 2x1+1x32x4x16 = 98g/mole$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

$$E\,M_{H2SO4} = \frac{98g/mole}{2\ eq/mol} = 49\ g/eq$$

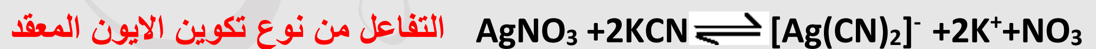
ب - الكتلة المكافئة للمركب NaOH

$\eta = 1\ eq/mole$ (لماذا ؟)

$M_{NaOH} = 1x23+1x16+1x1 = 40g/mole$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

$$E\,M_{NaOH} = \frac{40g/mole}{1\ eq/mol} = 40\ g/eq$$



$AgNO_3 + 2KCN \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + 2K^+ + NO_3$ التفاعل من نوع تكوين الايون المعقد

نجد الكتلة المكافئة لـ $AgNO_3$

عدد المزدوجات الالكترونية المكتسبة من قبل الفضة = η

$\eta = 2\ eq/mole$

$M_{AgNO3} = 170g/mole$

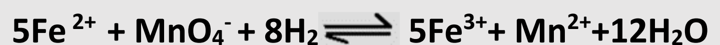
طبق العلاقة لايجاد الكتلة المكافئة لنترات الفضة

نجد الكتلة المكافئة لـ KCN

عدد المزدوجات الموهوبة من قبل ايون السيانيد = η $\eta = 1\ eq/mole$

$M_{KCN} = 65\ g/mole$

طبق العلاقة لايجاد الكتلة المكافئة KCN



$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H_2 \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12H_2O$

التفاعل اعلاه تفاعل اكسدة واختزال

نجد الكتلة المكافئة للحديد

ايون Fe^{2+} تاكسد الى Fe^{3+} اي فقد الكترون واحد

η = عدد الالكترونات المفقودة = 1 eq/mol

$M_{Fe} = 56 g/mole$

$$E M \ g/eq = \frac{M \ g/mol}{\eta \ eq/mol}$$

$$E M_{Fe} = \frac{56 \ g/mole}{1 \ eq/mol} = 56 \ g/eq$$

نجد الكتلة المكافئة لـ MnO_4^- لان الماء لم يتغير في اعداد تاكسد مكوناته يلاحظ ان المنغنيز تغير عدد تاكسده من +7 الى +2 بمعنى اكتسب 5 الكترونات

η =5 eq/ mole .... اكمل الحل

يتضح مما سبق ان مصطلحات المكافي والكتلة المكافئة والتركيز العياري تناظر مصطلحات المول والكتلة المولية والتركيز المولاري وبموجب ذلك يمكن الربط بين العيارية والمولارية .

حيث ان $N = \frac{Eq}{L}$ و ان $M = \frac{mole}{L}$ أو $L = \frac{mole}{M}$

اذن $N = \frac{eq}{\frac{Mole}{M}}$ او بترتيب اخر $N = \frac{eq}{mole} \times M$

ولما $\eta = \frac{Eq}{mol}$

اذن العلاقة التي تربط المولارية مع العيارية هي **$N = \eta \times M$**

ملاحظة : التركيز العياري دائما يساوي او اكبر من التركيز المولاري للمادة الواحدة لان $\eta \geq 1$

سؤال / ما عيارية (نورمالية) محلول حامض الكبريتيك بتركيز 0.5 mol/L عندما يستعمل في تفاعلات التعادل التام ؟

η = 2 eq/mol عدد مولات الهيدروجين القابلة للتاين

$N = \eta \times M$

$N = 2eq / mol \times 0.5 Mol / L$

$N = 1 \ eq / L$

حسابات الكتلة المذابة للمادة في حجم معين ذو تركيز معين (مولاري او عياري)

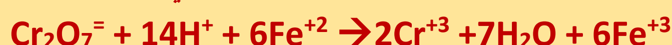
اولا / تحديد الغرض من استعمال المحلول المحضر بمعنى تحديد نوع التفاعل الذي تستخدم فيه هذا المحلول

ثانيا / تحديد نوع التركيز المستعمل ان كان بالمولارية ام بالعيارية لغرض تطبيق القوانين المتعلقة بنوع التركيز .

حساب الكتلة المذابة في حجم معين اذا كان التركيز بالمولارية	حساب الكتلة المذابة في حجم معين اذا كان التركيز بالعيارية
$m_g = M_{mole/L} \times V_L \times M_{g/mole}$	$m_g = N_{eq/L} \times V_L \times EM_{g/eq}$

تمرين 6 – 8 :

ما كتلة $K_2Cr_2O_7$ (294 g / mol)لتحضير محلول بحجم 2 L وتركيز 0.12N من هذا الكاشف ليستعمل كعامل موكسد بحسب التفاعل التالي



$$Cr_2O_7^{=} + 14H^+ + 6Fe^{+2} \rightarrow 2Cr^{+3} + 7H_2O + 6Fe^{+3}$$

الحل

ايون ثنائي الكرومات فيه العدد التاكسدي للكروم = + 6 و العدد التاكسدي لايون الكروم الناتج = + 3

اذن عدد الالكترونات المكتسبة = 3 ولكون هناك ذرتي كروم بالصيغة اذن الالكترونات المكتسبة = 6

$$\eta = 6\ eq/mol$$

$$m_g = N_{eq/L} \times V_L \times EM_{g/eq}$$

$$m_g = N_{eq/L} \times V_L \times \frac{M\ g/mole}{\eta_{\ eq/mol}}$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = 11.76\ g$$

تمرين 6 - 9

ماهي الكتلة اللازمة NaOH (40 g / mol)لتحضير 500mL من محلول تركيزه 0.2 M

الحل

$$m_{NaOH} = M_{mole/L} \times M_{g/mole} \times V_L$$

$$m_{NaOH} = 0.2 \times 40 \times \frac{500}{1000} = 4\ g$$

تمرين 6 - 10 / احسب الكتلة المذابة الموجودة في كل من المحاليل التالية

اولا / 350 مللیلتر من محلول 0.125 M نترات الفضة $AgNO_3$ (M = 170 g / mol)

الحل

$$m_{AgNO_3} = M_{mole/L} \times M_{g/mole} \times V_L$$

$$m_{AgNO_3} = 0.125 \times 170 \times \frac{350}{1000}$$

+

ثانيا / 250 مليلتر من 0.1N البوراكس $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ (381 g / mol)



الحل : حسب المعادلة يظهر انها تفاعل ملح قاعدي مع حامض

η =2 عدد مولات ايون الهيدروجين (الجزء الفعال)

$$m = N_{eq/L} \times V_L \times EM \ g/eq$$

$$m = N_{eq/L} \times V_L \times \frac{M \ g/mole}{\acute{\eta} \ eq/mol}$$

$$m = 0.1_{eq/L} \times \frac{250}{1000} \times \frac{381 \ g/mole}{2 \ eq/mol}$$

$$m = 4.76 \ g$$

سؤال / احسب عيارية ومولارية محلول يحتوي على 10.6 g من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 (M = 106 g / mol) في لتر من محلولها المائي استعمل في تفاعلات التعادل

الحل :



η = 2 eq/mol عدد مولات الحامض المتفاعلة

ولكن

$$EM = \frac{M \ g/mol}{\eta \ eq/mol} = \frac{106 \ g/mol}{2 \ eq/mol} = 53 \ g/eq$$

$$N = \frac{m}{EM \times V \ L}$$

$$N = \frac{10.6 \ g}{53 \ g/eq \times 1 \ L} = 0.2 \ eq/L$$

$$N = \eta \times M \quad \Rightarrow \quad M = 0.1 \ mol/L$$

حساب نتائج التحليل الحجمي

قبل البدء بالتعرض الى العلاقات المستخدمة في عمليات التسحيح وحل المسائل نذهب الى المختبر لاجراء تجربة معايرة حامض معلوم التركيز مع قاعدة مجهولة التركيز .

ان التحليل الحجمي بطريقة التسحيح كما لاحظنا ذلك في التجربة يستخدم حجم معين من محلول معلوم التركيز يسمى الكاشف لايجاد تركيز المادة المراد معايرتها والمجهولة التركيز ومن اجل تحقيق الغرض يجب تحديد الحجوم المتفاعلة بدقة ومعرفة تركيز احد المحاليل المتفاعلة والداخلة في معادلة التفاعل .

علل/ يفضل استخدام العيارية في الحسابات المعتمدة على التسحيح .

الجواب / لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من المادة على مول او اكثر من الصنف الفعال

سؤال / ما هي الادوات المستعملة في التحليل الحجمي ؟

1 - الدورق الحجمي يستعمل لقياس حجم المحلول بشكل دقيق اثناء عملية تحضيره .

2 - السحاحة تستعمل لقياس حجم المحلول المستهلك في عملية التسحيح بدقة .

3 - الماصة تستعمل لقياس حجم معلوم ومضبوط من المحلول لغرض نقله من وعاء الى وعاء اخر .

حل مسائل المعايرة (التسحيح) باستعمال التركيز المولاري و التركيز العياري

في أي عملية تسحيح وعند الوصول الى نقطة نهاية التفاعل يمكن كتابة العلاقة الاتية

كمية المادة المعلومة = كمية المادة المجهولة

$Eq_{\text{الكاشف}} = Eq_{\text{المجهول}}$ اذا كانت الحجوم المستخدمة بوحدة اللتر

$m\,eq_{\text{الكاشف}} = meq_{\text{المجهول}}$ اذا كانت الحجوم المستخدمة بوحدة المليلتر

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

وحدات النورمالية هي $m\,eq/mL$ او eq/L حسب الحجم المعطى

ولكن $N = M \cdot \eta$

اذن يمكن تطبيق علاقة النورمالية اذا كانت المعطيات بالتركيز المولاري حسب الاتي

Eq معلوم $= Eq$ مجهول

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$M \cdot \eta \cdot V_L$ معلوم $=$ $(M \cdot \eta \cdot V_L)$ مجهول

فائدة :

تستخدم العلاقة ادناه لايجاد الكثير من المطاليب بين مادتين او نفس المادة فقد يطلب الكتلة او الكتلة المولية او ايتا اوالعيارية الخ .

$$\frac{m \times \eta\ eq/mol}{M\ g/mol} = N_{eq/L} \times V_L$$

تذكر

$$Eq = \frac{m_g}{EM_{g/eq}}$$

تذكر

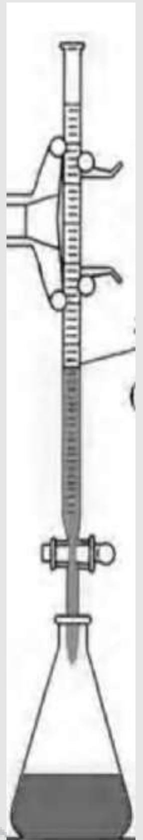
$$EM = \frac{M\ g/mol}{\eta\ eq/mol}$$

$$N_{eq/L} = \frac{Eq_{(eq)}}{V_{(L)}}$$

انتبه :

اولا - هناك اربع انواع من التفاعلات التي يمكن ان تحدث في عمليات التسحيح

- تفاعلات التعادل والايتا فيها تعتمد على عدد ايونات الهيدروجين او ايونات الهيدروكسيد
- تفاعلات الترسيب والايتا لاملاحها تعتمد على عدد ايونات الفلز × تكافؤ الفلز
- تفاعلات الايون المعقد والايتا تعتمد على عدد المزدوجات الالكترونية التي يهبها الليكند او التي يكتسبها الفلز المركزي.
- تفاعلات الاكسدة والاختزال والايتا تعتمد على عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة



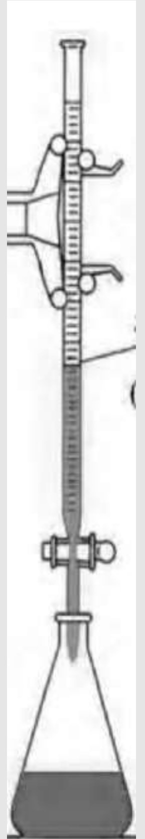
ثانيا : انواع التسحيح (المعايرة)

أ / التسحيح المباشر ويتم عادة التفاعل مباشرة بين المادة المجهولة وبين المحلول القياسي وفي هذه تكون الحسابات كالاتي
عدد المكافئات الغرامية للمادة المجهولة = عدد المكافئات الغرامية للمادة القياسية

ب - التسحيح غير المباشر ويتم فيها تسحيح المادة المجهولة مع مركب وسطي ثم تسحيح الناتج مع المحلول القياسي وفي هذه الحالة يكون
عدد المكافئات الغرامية المادة المجهولة = عدد المكافئات للمادة الوسطية = عدد المكافئات الغرامية المادة القياسية

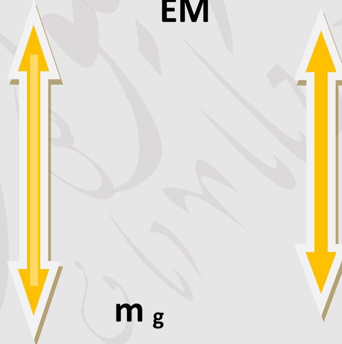
ج - التسحيح الخلفي او الرجعي او back titration
احيانا توجد مادة ذات معلومات مجهولة تتفاعل ببطء مع محلول قياسي وفي هذه الحالة تضاف كميات كبيرة من المحلول القياسي ونترك الخليط الى نهاية اتمام التفاعل ثم بعد ذلك يتم معادلة الزيادة مع المحلول القياسي بمادة اخرى معلومة وتكون الحسابات على النحو التالي :

عدد المكافئات الغرامية للمادة المجهولة + عدد مكافئات المحلول القياسي الثاني = عدد مكافئة القياسي الاول



ثالثا : حسابات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح بدلالة التركيز العياري

المحلول القياسي (الكاشف) $Eq = \frac{m_g}{EM} = N_{1\,eq/L} \times V_{1\,L}$



(المحلول المجهول) $Eq = \frac{m_g}{EM} = N_{2\,eq/L} \times V_{2\,L}$

خامسا : اذا طلب في السؤال تحديد ماهية عنصر او عدد جزيئات ماء البلور في هذه الحالة يستوجب إيجاد الكتلة المولية للمركب ثم تطبيق العلاقة الاتية
مجموع الكتل الذرية للعناصر التي يتضمنها المركب = الكتلة المولية للمركب

وحدات : $M = g/mol$, $\eta = eq/mol$, $N = eq/L$, $EM = g/eq$
$Eq = eq$, meq

مثال 6 – 8

في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ (M = 90 g/mol) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH , تطلب تسحيح 0.1743 g من عينة غير نقية لهذا الحامض اضافة 39.82mL من 0.09 M من محلول القاعدة للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة .



$$2NaOH + H_2C_2O_4 \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

الحل :

$$Eq_{H2C2O4} = Eq_{NaOH}$$

$$Eq_{H2C2O4} = (N \cdot V)_{NaOH}$$

$$Eq_{H2C2O4} = (M \cdot \eta \cdot V)_{NaOH}$$

$$Eq_{H2C2O4} = 0.09 \times 1 \times 39.82 / 1000$$

$$Eq_{H2C2O4} = 0.0036\ eq$$

$$Eq_{H2C2O4} = \frac{m}{EM} \Rightarrow EM = \frac{90}{2} = 45$$

$$m_{H2C2O4} = 0.0036 \times 45 = 0.16\ g$$

$$\%\ H_2C_2O_4 = \frac{m\ H_2C_2O_4}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$\%\ H_2C_2O_4 = \frac{0.16\ g}{0.1743\ g} \times 100\%$$

$$\%\ H_2C_2O_4 = 91.79\%$$

تمرين 6- 11

تستعمل برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في تفاعلات التاكسد والاختزال فاذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لتنتج MnO_2 , ما قيمة η لبرمنكنات البوتاسيوم وكم هي عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري يساوي 0.05 M

الحل



$$\overset{1+\ 7+\ 8-}{KMnO_4} \dashrightarrow \overset{4+\ \ -4-}{MnO_2}$$

العدد التاكسدي للمنغنيز في $KMnO_4$ = + 7 بينما في MnO_2 = +4

اذن عدد الالكترونات المكتسبة = 3e

$$\eta = 3\ eq/mol$$

$$N_{eq/L} = \eta_{eq/mol} \times M_{mol/L}$$

$$N = 3 \times 0.05 = 0.15\ eq/L$$

سؤال خارجي/ في عملية تسحيح 20 mL من هيدروكسيد الباريوم مع حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.098M وقد تطلب اضافة 22.4mL من الحامض للوصول الى نقطة نهاية التفاعل احسب كتلة هيدروكسيد الباريوم المذاب في حجم محلولها المستعمل للتسحيح (M $Ba(OH)_2$ = 1 71.33 g/ mol)

$$2HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + H_2O$$

الحل

$$Eq_{Ba(OH)2} = Eq_{HCl}$$

$$(N . V)_{Ba(OH)2} = (N . V)_{HCl}$$

$$M . \eta . V = M . \eta . V$$

$$M \times 2 \times 20\ mL = 0.098 \times 1 \times 22.4\ mL$$

$$M_{Ba(OH)2} = 0.055\ mol/L$$

$$m_{Ba(OH)2} = M\ mol/L \times V\ L \times M\ g/mol$$

$$m_{Ba(OH)2} = 0.188\ g$$

سؤال: ما هو الحجم الذي يصبح عليه محلول 10 mL من 12N HCl كي نحصل على محلول 0.12N منه ؟

الحل

$$V_{1\,HCl} \times N_{1\,HCl} = V_{2\,HCl} \times N_{2\,HCl}$$

$$10mL \times 12 = V_{2\,HCl} \times 0.12$$

$$V_{2\,HCl} = 1000\ mL$$

سؤال : اضيف 100 mL من 0.2N HCl الى 500 mL من 0.1 N HCl احسب نورمالية المحلول الناتج

الحل

$$N_1 \times V_1 + N_2 \times V_2 = N_3 \times V_3$$

$$0.1\ N \times 500 + 0.2N \times 100\ mL = N_3 \times 600$$

$$N_3 = 0.1166\ N$$

س خارجي : ما هو حجم الماء الذي يمكن اضافته الى 25mL من 2 N NaCl للحصول على 0.1 N منه

الحل

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$2 \times 25mL = 0.1 \times (V + 25)$$

$$(V + 25) = 500 \Rightarrow V = 475\ mL$$

تمرين 6 – 12 تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل $Ni^{++} + 4CN^{-} \rightarrow [Ni(CN)_4]^{2-}$ فاذا علمت ان 160 mg من العينة قد استهلك في تسحيح 38.3 mL من محلول KCN القياسي بتركيز 0.137 N للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب النسبة المئوية لأوكسيد النيكل Ni_2O_3 (165 g/mol) في العينة .

الحل/

$$Eq_{N2O3} = Eq_{Ni^{++}} = Eq_{KCN}$$

(من معلومات السؤال يتبين ان العلاقة بين الكاشف KCN والمجهول Ni_2O_3

هناك اربع مزدوجات الكترونيه تهبها ايونات السيانيد الى النيكل ولما كانت هناك ذرتين من النيكل في اوكسيد النيكل اذن

$ή = 8$ eq/ mol

$$EM_{Ni_2O_3} = \frac{M \text{ g/mole}}{ή \text{ eq / mol}} = \frac{165 \text{ g/mole}}{8 \text{ eq / mol}} = 20.625 \text{g/eq}$$

$$\frac{m_{Ni2O3}}{EM_{Ni2O3}} = N_{KCN} \times V_{KCN}$$

$$m_g = 0.137_{eq / L} \times \frac{38.3}{1000} \times 20.625_{g/eq} = 0.108\text{g}$$

$$\%_{Ni2O3} = \frac{m\ N_2O_3}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

$$\%_{Ni2O3} = \frac{0.108 \text{ g}}{0.16 \text{ g}} \times 100\% = 67.5\%$$

تمرين: 6 - 13 : تمت معايرة 0.958g من عينة تحوي حامض CH_3COOH (M = 60g/ mol) بالتسحيح مع محلول NaOH القياسي بتركيز 0.225 N فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6mL احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة

الحل

$$Eq_{CH3COOH} = Eq_{NaOH}$$

$$\frac{m_{CH3COOH}}{EM_{CH3COOH}} = N_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

$$m_{CH3COOH} = N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times EM_{CH3COOH}$$

$$\eta = 1\ eq/mole$$

$$m_{CH3COOH} = 0.225 \times \frac{33.6}{1000} \times \frac{60\ g/mole}{1\ eq/mole}$$

$$m_{CH3COOH} = 0.4536\ g$$

$$\%\ CH_3COOH = \frac{m\ CH_3COOH}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

$$\%\ CH_3COOH = \frac{0.4536\ g}{0.958\ g} \times 100\% = 47.34\%$$

سؤال خارجي / في عملية تسحيح 20mL من هيدروكسيد الباريوم مع حامض الهيدروكلوريك تركيزه 0.098N وقد تطلب اضافة 22.4 mL من الحامض للوصول الى نقطة نهاية التفاعل احسب كتلة هيدروكسيد الباريوم المذاب في حجم محلولها المستعمل للتسحيح ($M_{Ba(OH)2}$ = 1 71.33)

الحل

$$N_{Ba(OH)2}\ V_{Ba(OH)2} = N_{HCl} \times V_{HCl}$$

$$N_{Ba(OH)2} \times 20mL = 0.098\ N \times 22.4\ mL$$

$$N_{Ba(OH)2} = 0.1097\ eq / L$$

$$\eta = 2\ eq/mol$$

$$EM = \frac{M_{g/mole}}{\acute{\eta}_{eq/mol}} = \frac{171.33}{2} = 85.665\ g/eq$$

$$m_g = N_{eq/L} \times V_L \times EM$$

$$m_g = 0.1097 \times \frac{20}{1000} \times 85.665$$

$$m = 0.188\ g$$

سؤال خارجي : ما عيارية المحلول الناتج من مزج 250 mL من 0.1 N HCl و 250 mL من 0.1 M H_2SO_4 والتي يراد استخدامها في تفاعل تعادل تام .

الحل : نجد اولا عيارية حامض الكبريتيك

عدد ايونات H^+ القابلة للتاين في H_2SO_4 = 2

$\eta = 2\ Eq/mol$

$N_{eq/L} = \eta_{eq/mol} \times M_{mol/L}$

$N = 2 \times 0.1 = 0.2\ eq/L$

$(N_1 . V_1)_{HCl} + (N_2 . V_2)_{H2SO4} = N_3 . V_3$

$0.1 \times 250 + 0.2 \times 250 = N_3 \times 500$

$N_3 = 0.15\ N$

سؤال خارجي / اذيب 0.804g من عينة لخام الحديد ثم تم اختزال الحديد الموجود في المحلول الى Fe^{+2} فاذا علمت ان المحلول الناتج قد استهلك عند تسحيحه مع محلول برمنكنات البوتاسيوم القياسي بتركيز 0.112N حسب التفاعل التالي حجما مقداره 47.2mL احسب النسبة المئوية للحديد (56g / mol) في خام الحديد



$$5Fe^{+2} + MnO_4 + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

الحل

$Eq_{Fe++} = Eq_{KMnO4}$

$$E M_{g/eq} = \frac{M}{\eta_{eq/mol}}$$

$\eta = 1\ eq/mol$ تمثل عدد الالكترونات المفقودة

$$E M = \frac{56\ g/mol}{1\ eq/mol} = 56\ g/eq$$

$m_{Fe++} = N_{KMnO3} \times V_{KMnO3} \times E M_{Fe++}$

$$m_{Fe++} = 0.112 \times \frac{47.2ml}{1000} \times 56\ g/eq$$

$m_{Fe++} = 0.296g$

$$\% Fe^{++} = \frac{m\ Fe^{++}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

$$\% Fe^{++} = \frac{0.296\ g}{0.804\ g} \times 100\% = 36.82\%$$

سؤال / 0.3 g من كلوريد الصوديوم النقي اذيب في الماء النقي (M = 58.45 g/mol) وسحح مع نترات الفضة فوجد ان 20mL من نترات الفضة $AgNO_3$ يمكن ان تصل الى نقطة التعادل احسب عيارية نترات الفضة .	سؤال / حضّر محلول قياسي حجمه 250mL من نترات الفضة (M = 170 g/mol) بتركيز 0.12 N لغرض استعماله في ترسيب كلوريد حسب المعادلة الاتية $AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl + NO_3^-$
الحل $Eq_{NaCl} = N_{AgNO3} \times V_{L\ AgNO3}$ η = تمثل عدد ايونات الصوديوم × تكافؤها $ή = 1 \times 1 = 1$ eq/ mol $E M_{NaCl} = \frac{M\ g/mol}{η\ eq/mol}$ $E M_{NaCl} = \frac{58.45\ g/mol}{1\ eq/mol} = 58.45$ g/eq $\frac{m_{NaCL}}{E M_{NaCl}} = N_{AgNO3} \times V_{L\ AgNO3}$ او $N_{AgNO3} = \frac{m_{NaCL}}{V_{L\ AgNO3} \times E M_{NaCl}}$ $N_{AgNO3} = \frac{0.3\ g}{0.02\ L \times 58.45\ g/eq} = 0.25$ eq/ L	الحل $E M\ g/eq = \frac{M\ g/mol_{AgNO3}}{η\ eq/mol}$ η = تمثل عدد الايونات الموجبة × تكافؤها $ή = 1 \times 1 = 1$ eq/ mol $E M = \frac{170\ g/mol}{1\ eq/mol} = 170$ g / eq $m_{AgNO3} = N_{AgNO3} \times V_{L\ AgNO3} \times EM_{AgNO3}$ $m_{AgNO3} = 0.12\ eq/L \times 0.25\ L \times 170\ g/eq$ $m\ AgNO_3 = 5.1$ g ناخذ 5.1 g من نترات الفضة ونذيبها بكمية من الماء بشكل تام ثم نكمل الحجم الى 250mL بالماء المقطر باستعمال دورق حجمي مناسب .

6-7: حلول اسئلة الفصل السادس

س 6-1 : كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الاكثر شيوعا ؟

ج : تتم عملية الفصل حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة للمجاميع وعلى النحو الاتي :

1 – لفصل وترسيب ايونات المجموعة الاولى يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف الى مزيج الايونات فتترسب على شكل كلوريدات تفصل عن المحلول بعملية الترشيح .

2 – لفصل وترسيب ايونات المجموعة الثانية عن المجاميع المتبقية في المزيج يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين بوجود حامض الهيدروكلوريك فتترسب على هيئة كبريتيدات تفصل بعملية الترشيح .

3 – لفصل وترسيب ايونات المجموعة الثالثة Aعن المجاميع المتبقية في المزيج يضاف الى المحلول مزيج من هيدروكسيد الامونيوم وكلوريد الامونيوم فتترسب على شكل هيدروكسيدات تفصل بعملية الترشيح .

4 – لفصل وترسيب ايونات المجموعة الثالثة B عن المجاميع المتبقية في المزيج يمرر كبريتيد الهيدروجين بوجود مزيج من NH_4OH وNH_4Cl فتترسب على هيئة كبريتيدات تفصل بعملية الترشيح .

5 - لفصل وترسيب ايونات المجموعة الرابعة عن المجاميع المتبقية يضاف كربونات الامونيوم الى المحلول فتترسب على هيئة كربونات تفصل بالترشيح .

6 – ايونات المجموعة الخامسة تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب .

س 6-2 : عدّد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها . ثم بيّن كيف يمكن فصل ايون النحاس عن ايون الحديديك عند وجودهما في نفس المحلول ؟

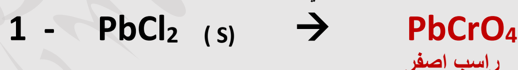
الجواب

ايونات المجموعة الثانية هي Sn^{2+}, Sb^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , As^{3+} والعامل المرسب هو كبريتيد الهيدروجين H_2S الذي يمرر على المحلول المحمض بحامض HCl فتترسب جميعها هلى هيئة كبريتيدات ،

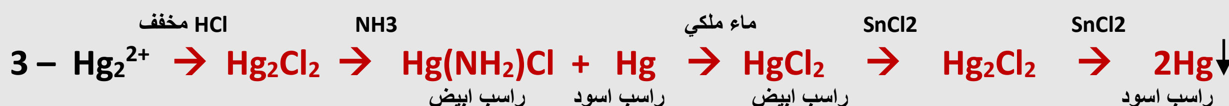
يعتبر ايون النحاس ضمن المجموع الثانية بينما ايون الحديد يقع ضمن المجموعة الثالثة A وعليه نمرر على المحلول بعد تحميضه بحامض الهيدروكلوريك اولا غاز كبريتيد الهيدروجين لترسيب ايون النحاس على هيئة كبريتيد يفصل بالترشيح اما الراشح عبارة عن محلول يحوي ايونات الحديد .



س 6-3 : اكمل التفاعلات التالية مع ذكر صفاتها







س 6- 4 : كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg_2^{2+} و Hg^{++} ؟

الجواب

بما ان ايون الزئبق I يصنف ضمن المجموعة الاولى بينما ايون الزئبق II يصنف ضمن المجموعة الثانية لذلك يمكن الفصل حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة وكالاتي

يضاف العامل المرسب للمجموعة الاولى وهو حامض الهيدروكلوريك المخفف فيتفاعل مع ايون الزئبق I فقط ويرسبه على هيئة كلوريد الزئبق I يفصل بالترشيح . والمتبقي في المحلول (الراشح) هو ايون الزئبق II



س 6- 5 : اكمل الفراغات الاتية :

1 - ايون Cr^{+3} يصنف ضمن الايونات الموجبة للمجموعة ----- ويترسب عند اضافة -----بوجود -------

2-العامل المرسب للايونات الموجبة في المجموعة الرابعة هو ----- بوجود العوامل المساعدة -----و------

3- محلول $Al_2(SO_4)_3$ عياريته 0.3 N فان مولارية المحلول = ----------

4- محلول من مركب مولاريته 0.2 M وعياريته 1eq/L فان قيمة η للمركب = --------

الجواب ::

1 – A III , هيدروكيبد الامونيوم , كلوريد الامونيوم

2 – كربونات الامونيوم بوجود هيدروكيبد الامونيوم , كلوريد الامونيوم

3 - – 0.05 M

4 - 5

5- عند حرق 5.7 mg من مركب عضوي هيدروكاربوني ينتج من عملية احتراقه التام 15.675 mg من غازCO_2 فان النسبه المؤية للهيدروجين في المركب = ------------

الحل

$$C \rightarrow CO_2$$

$$m_C = m_{CO_2} \times \frac{M_C}{M_{CO_2}}$$

$$m_C = 15.675 \times \frac{12}{44} = 4.27$$

$$m_H + m_C = 5.7 \text{ g}$$

$$m_H = 5.7 - 4.27 = 1.43 \text{ g}$$

$$H\% = \frac{m_H}{\text{كتلة المركب}} \times 100\%$$

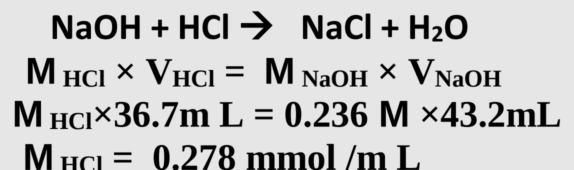
$$H\% = \frac{1.43}{5.7} \times 100\%$$

$$H\% = 25\%$$

س 6- 8

ماهي مولارية حامض HCl ؟ اذا علمت ان 36.7 mL من محلول هذا الحامض تكافئ 43.2 mL من محلول 0.236 M هيدروكسيد الصوديوم ؟

الحل



$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$M_{HCl} \times V_{HCl} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

$$M_{HCl} \times 36.7\text{m L} = 0.236 \text{ M} \times 43.2\text{mL}$$

$$M_{HCl} = 0.278 \text{ mmol /m L}$$

س 6-6 / كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67 g من $Pb(IO_3)_2$

الحل

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}}\ g/mol}{M_{\text{الصيغة الوزنية}}\ g/mol}$$

$M_{(KIO_3)} = 1 \times 39 + 1\times127 + 3\times16 = 214$

$M_{(Pb(IO_3)_2)} = 1\times207 + 2\times127 + 6\times16 = 557$

$$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{M\ KIO_3\ g/mol}{M\ (Pb(IO_3)_2\ g/mol}$$

$$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{214\ g/mol}{557\ g/mol} = 0.768$$

$m_{KIO_3} = G_f \times m_{pb(Io_3)_2}$

$m_{KIO_3} = 0.768 \times 1.67\ g = 1.28\ g$

س 7-6 /عند حرق 5.7 mg من مركب عضوي نتج 14.4 mg من غاز ثنائي اوكسيد الكربون و 2.5 mg من بخار الماء احسب النسبة المئوية للكربون والهيدروجين في المركب ؟

جواب:

$$m_c = m_{co_2} \times \frac{M\ C}{M\ CO_2}$$

$$m_c = 14.4mg \times \frac{12}{44} = 3.927\ mg$$

$$\%\ C = \frac{m\ C}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

$$\%\ C = \frac{3.927\ mg}{5.7\ mg} \times 100\%$$

$\%\ C = 68.899\%$

$$m_c = m_{H_2O} \times \frac{M\ H_2}{M\ H_2O}$$

$$m\ H = 2.5\ mg \times \frac{2}{18} = 0.28\ mg$$

$$\%\ H = \frac{m\ H}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

$$\%\ H = \frac{0.28}{5.7} \times 100\% = 4.9\%$$

س 6- 9 /ماهي مولارية وعيارية محلول هيدروكسيد الباريوم (M= 171 g/mole) المحضر باذابة 9.5 g من هذه المادة في 2 L من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض – قاعدة

الحل

$$m_{\ g} = M_{\ mol/L} \ . \ M_{\ g/mol} \ . \ V_{\ L}$$

$$9.5 = M_{\ mol/L} \times 171 \times 2$$

$$M = 0.0277 \ mol/L$$

$\eta = 2eq/mol$ يمثل ايونات الهيدروكسيد

$$N_{\ eq/L} = \eta \times M_{\ mol/L}$$

$$N = 2 \times 0.0277 = 0.0554 \ eq/L$$

س 6 -10 /ما تركيز NaCl الناتج من :

أ – مزج 10mL من محلول 0.15 M كلوريد صوديوم مع 10mL من الماء المقطر .

ب - مزج 10mL من محلول 0.15 M NaCl مع 10mL من من محلول 0.3 M NaCl.

الحل

أ –

$$V_{1\ NaCl} \times M_{1\ NaCl} = V_{2\ NaCl} \times M_{2\ NaCl}$$

$$10\ mL \times 0.15\ M = 20\ mL \times M_{2\ NaCl}$$

$$M_{2\ NaCl} = 0.075\ mmol/mL\ (mol/L)$$

ب -

$$V_{1\ NaCl} \times M_{1\ NaCl} + V_{2\ NaCl} \times M_{2\ NaCl} = \ = V_{3\ NaCl} \times M_{3\ NaCl}$$

$$((10 \times 0.15) + (10 \times 0.3) = 20 \times M_{3\ NaCl})$$

$$M_{3\ NaCl} = 0.225\ m\ mol/mL\ (mol/L)$$

س 6 - 11

ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2 M اللازم لتسحيح (تفاعل اكسدة واختزال) 40 mL من محلول 0.1M كبريتات الحديد II في محيط حامضي ؟



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

الحل

$$\eta_{\ KMnO4} = 5\ eq/mol$$

$$\eta_{Feso4} = 1\ eq/mol$$

$$(N \times V)_{KMnO4} = (N \times V)_{FeSO4}$$

$$(M \times \eta \times V)_{KMnO4} = (M \times \eta \times V)_{FeSO4}$$

$$(2 \times 5 \times V)_{KMNO4} = (0.1 \times 1 \times 40)_{FeSO4}$$

$$(V)_{KMNO4} = 4\ ml$$

س 6 - 12 اختر الجواب الصحيح

1 – قيمة η ايتا لملح $Fe_2(SO_4)_3$ المستعمل في تفاعل ترسيب ايون الرصاص عدد الايونات الموجبة × تكافؤها = η η = 3 × 2 = 6 eq/mole	2 - يمكن فصل ايون Cu^{2+} عن ايون Zn^{2+} وذلك باضافة : ج / امرار H_2S بوجود HCl المخفف في المحلول
3 - النسبة المئوية لمبيد الحشرات DDT في عينة غير نقية منه تم تحليل $C_{14}H_9Cl_5$ 0.74 g منها وزنيا لتعطي 0.253 g من AgCl هي .... ج / 17% الحل المادة المراد تقديرها هي DDT والصيغة الوزنية هي AgCl $G_f = \frac{1}{5} \times \frac{M\ DDT\ g/mol}{M\ AgCl\ g/mol}$ $M_{AgCl} = 143.32\ g/mol$ $M\ DDT = 354.5\ g/mole$ $mDDT = G_f \times m_{AgCl}$ $mDDT = 0.5 \times m_{AgCl}$ $mDDT = 0.126$ النسبة المئوية % = $\frac{0.126}{0.74} \times 100\%$ النسبة المئوية = 17 %	4 – طريقة التطاير غير المباشرة 5 – يفضل ان يتم الحصول على راسب متبلور 6 – المعامل الوزني 7 – الكتلة المكافئة 8 – 0.53 eq/ L حل نقطة 8 $\frac{m \times \eta}{M} = N\ eq/L \times V_L$ $\frac{13\ g \times 6\ eq/mol}{294\ g/mol} = N \times 0.5\ L$ او تطبيق العلاقة $m_g = N \times V_L \times E\ M$

س 6 - 13 /احسب المعامل الوزني لـ $Na_5P_3O_{10}$ -(M =368 g/mol) في $Mg_2P_2O_7$ (222 g/mol)

الجواب

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Na_5P_3O_{10}\ g/mol}{M\ Mg_2P_2O_7\ g/mol}$$

$$G_f = \frac{2}{3} \times \frac{368\ g/mol}{222\ g/mol} = 1.105$$

س 6 -14/تمت معايرة 50 mL من محلول حامض HIO_3 (M= 176g/mol) بالتسحيج مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.145N فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 45.8 mL احسب

أ – التركيز العياري لحامض HIO_3

ب- ما هي عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي



$$HIO_3 + 4FeCl_2 + 5H_3O^+ + 6Cl^- \rightarrow 4FeCl_3 + ICl_2^- + 8H_2O$$

الحل :

جواب فرع أ

$$N_{HIO3} \times V_{HIO3} = N_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

$$N_{HIO3} \times 50\ mL = 0.145N\ X\ 45.8mL$$

$$N_{HIO3} = 0.13\ (eq / L)$$

حل فرع ب / الطريقة الاولى

$$N = \frac{m_g}{V_L \times EM_{g/eq}}$$

لايجاد العيارية علينا اولا ان نجد كل من كتلة الحامض في 50 مليلتر والكتلة المكافئة كالاتي

$$m_g = N \times V_L \times EM$$

$$m = 0.13\ eq/L \times 0.05\ L \times \frac{176\ g/mol}{1\ eq/mol}$$

$$m_{HNO3} = 1.144\ g$$

$$\eta = 4\ eq / mol$$

(نلاحظ ان اليود في الحامض HIO_3 عدد شحناته الموجبة = 5 + بينما يظهر في ICl_2^- بعدد = 1 + اذن عدد الالكترونات المكتسبة = 4)

$$EM = \frac{M}{\eta} = \frac{176\ g/mol}{4\ eq/mol} = 44 g/mol$$

اذن

$$N = \frac{1.144\ g}{0.05\ L \times 44\ g/eq} = 0.52\ eq/L$$

حل فرع ب / الطريقة الثانية

من فرع أ نجد التركيز المولاري للحامض بدلالة عياريته

$$N_{eq/L} = \acute{\eta} \times M\ mol / L$$

$$0.13 = 1 \times M$$

$$M = 0.13\ mol/ L$$

نجد العيارية بدلالة الجزء الفعال في ب

$$\acute{\eta} = 4\ eq / mol$$

$$N_{eq/L} = \acute{\eta} \times M_{mol/L}$$

$$N = 4 \times 0.13 = 0.52\ eq/ L$$

طريقة ثالثة

$$\frac{N_{HIO3}}{\eta} = \frac{N_{HIO3}}{\eta}$$

$$\frac{0.13}{1} = \frac{N_{HIO3}}{4}$$

$$N_{HIO3} = 0.52\ eq/ L$$

س 6 -15 / لمعايرة محلول NaOH وايجاد تركيزه بشكل مضبوط تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو 47.1 mL احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ثم جد عدد غرامات NaOH المذابة في 500 mL من هذا المحلول.

الحل :



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

$$\eta_{H2SO4} = 2\ eq/\ mol$$

$$\eta_{NaOH} = 1\ eq/\ mol$$

$$(N \times V)_{NaOH} = (N \times V)_{H2SO4}$$

$$(M \times \eta \times V)_{NaOH} = (M \times \eta \times V)_{H2SO4}$$

$$M \times 1 \times 47.1 = 0.08 \times 2 \times 25$$

$$M_{NaOH} = 0.3\ mol/L$$

$$m_{NaOH} = M\ mol/L \times M\ g/mol \times V\ L$$

$$m_{NaOH} = 0.3 \times 40 \times 0.5 = 6\ g$$

س 6-16 /تم تحليل احد هاليدات الباريوم $BaX_2 . 2H_2O$ بطريقة وزنية وذلك باذابة 0.266 g من هذا الملح في 200 mL من الماء واضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك لاتمام ترسيب Ba^{2+} على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (233 g/mole) (M = 137 g/mole) فاذا علمت ان كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي 0.254 g ما هو الهالوجين في ملح الباريوم .

الجواب

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Bax_2.2H_2O\ g/mol}{M\ BaSO4\ g/mol}$$

$$m_{Bax2.2H2O} = m_{BaSO4} \times \frac{1}{1} \times \frac{M_{Bax2.2H2O}}{M_{BaSO4}}$$

$$0.266g = 0.254\ g \times \frac{M_{Bax2.2H2O}}{233\ g/mol}$$

$$M_{Bax2.2H2O} = 244\ g\ /\ mol$$

$$1 \times 137 + 2X + 36 = 244$$

$X = 35 .5\ g / mol$ ومن مراجعة الجدول الدوري نجد ان العنصر هو الكلور

سؤال 6-17

عند اذابة 0.5 g من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم (M = 150 g/mole) في الماء واضافة زيادة من نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام تم الحصول على 0.744 g من يوديد الفضة AgI (235 g/mole) احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم NaI في الملح غير النقي .

الجواب

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M\ NaI}{M\ AgI} \Longrightarrow G_f = \frac{1}{1} \times \frac{150}{235} = 0.638$$

$$m_{NaI} = G_f \times m\ AgI$$

$$m_{NaI} = 0.638 \times 0.744\ g = 0.474\ g$$

$$\%\ NaI = \frac{m\ NaI}{\text{كتلة العينة}} \times 100\% = 94.8\%$$

السؤال 6 - 18 : أذيب 4.29 g من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3 . XH_2O$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول الى *250 ml* فاذا علمت ان *25 ml* من المحلول الاخير يحتاج الى *15 ml* من محلول *HCl* عياريته *0.2 N* لمكافئته , ماعدد جزيئات الماء *(X)* في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم .

الحل

$$(N\ .\ V)_{Na2CO3\ .\ XH2O} = (N\ .\ V)_{HCl}$$

$$N \times 25\ mL = 0.2 \times 15\ mL$$

$$N_{Na2CO3\ .\ XH2O} = 0.12\ eq/\ L$$

$$(N\ .\ V)_{Na2CO3\ .\ XH2O} = \frac{m}{E\ M_{Na2CO3\ .\ XH2O}}$$

$$0.12 \times 0.25\ L = \frac{4.29}{E\ M_{Na2CO3\ .\ XH2O}}$$

$$E\ M_{Na2CO3\ .\ XH2O} = 143\ g\ /\ eq$$

$$E\ M_{Na2CO3\ .\ XH2O} = \frac{M}{\eta}$$

$$M = 143\ g/\ eq \times 2\ eq/\ mol = 286\ g\ /\ mol$$

$$M_{Na2CO3\ .\ XH2O} = 286\ g/\ mol$$

$$23 \times 2 + 12 \times 1 + 16 \times 3 + X18 = 286$$

$$X = 10$$

اذن الصيغة $Na_2CO_3 . 10H_2O$

السؤال 6- 19

احسب الكتلة المكافئة وعيارية محلول تركيزه 6.0 M من حامض الفوسفوريك (M = 98 g/mole) عند اشتراك هذه المادة في التفاعلات الاتية


$H_3PO_{4\,eq} + 3OH^-_{eq} \rightarrow PO_4^{3-}{}_{eq} + 3H_2O_L$

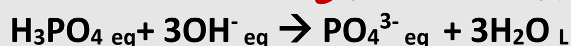

$H_3PO_{4\,eq} + 2NH_{3\,eq} \rightarrow HPO_4^-{}_{eq} + 2NH_4^+{}_{eq}$


$H_3PO_{4\,eq} + F^- \rightarrow H_2PO_4^- + HF_{eq}$

الحل

تمثل التفاعلات اعلاه تفاعلات حامض – قاعدة

جواب المعادلة الاولى


$H_3PO_{4\,eq} + 3OH^-_{eq} \rightarrow PO_4^{3-}{}_{eq} + 3H_2O_L$

$\eta = 3$ eq/mole

$$EM = \frac{M\ g/mole}{\eta} = \frac{98 g/mole}{3\ eq/mole} = 32.7\ g/eq$$

$N = \eta \times M$

$N = 3 \times 6 = 18$ eq/ L

جواب المعادلة الثانية


$H_3PO_{4\,eq} + 2NH_{3\,eq} \rightarrow HPO_4^{=}{}_{eq} + 2NH_4^+$

$\eta = 2$ eq/mole

$$EM = \frac{M\ g/mole}{\eta} = \frac{98 g/mol}{2\ eq/mole} = 49\ g/eq$$

$N = \eta \times M$

$N = 2 \times 6 = 12$ eq/ L

جواب المعادلة الثالثة


$H_3PO_{4\,eq} + F^- \rightarrow H_2PO_4^- + HF_{eq}$

$\eta = 1$ eq/mole

$$EM = \frac{M\ g/mole}{\eta} = \frac{98 g/mole}{1\ eq/mole} = 98\ g/eq$$

$N = \eta \times M$

$N = 1 \times 6 = 6$ eq/ L

س : 20-6

اذيب 2.5 g من كربونات فلز ثنائي التكافؤ نقية MCO_3 وحيث ان M تمثل فلز في 100mL من محلول حامضي تركيزه 0.6N وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافة 50mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.2 N لمعادلته احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته

الحل

$$Eq_{NaOH} + Eq_{MCO3} = Eq_{AcId}$$

$$V_{NaOH} \times N_{NaOH} + \frac{m_{MCO3}}{EM_{MCO3}} = V_{acid} \times N_{acid}$$

$$0.2 \times 0.05 + \frac{2.5}{EM_{MCO3}} = 0.1 \times 0.6$$

$$EM = 50\ g / eq$$

$$\eta = 2\ eq/mol$$ الفلز ثنائي التكافؤ

$$E\ M = \frac{M_{MCO3}}{\eta}$$

$$50 = \frac{M_{MCO3}}{2\ eq / mol}$$

$$M_{MCO3} = 100\ g / mol$$

$$1 \times M + 1 \times 12 + 3 \times 16 = 100$$

$$M = 40\ g / mol$$

بالرجوع الى الجدول الدوري نجد ان العنصر هو الكالسيوم

السؤال: 6- 21 / ضيف 20mL من محلول البوتاسيوم $kMnO_4$ تركيزه 0.3N الى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI المحمض فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايو كبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_4$ (M = 158 g/mole) حسب التفاعل $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$
حيث استهلك 25mL من المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل احسب
أ – عيارية محلول $Na_2S_2O_3$ ب – عدد غرامات ثايو كبريتات الصوديوم المذابة في 1 L من هذا االمحلول

الحل

فرع أ

من السؤال فان $m\,eq\ I_2 = meq_{KMnO4}$
ومن عملية التسحيح فان $m\,eq\ I_2 = meq_{Na2S2O3}$
وعليه يمكن ان نستنتج ان

$$Eq_{KMnO4} = Eq_{Na2S2O3}$$
$$V_{KMnO4} \times N_{KMnO4} = V_{Na2S2O3} \times N_{Na2S2O3}$$
$$20mL x\ 0.3N = 25mL \times N_{Na2S2O3}$$
$$N_{Na2S2O3} = 0.24\ eq/L$$

فرع ب :

نجد η لثايو كبريات الصوديوم



$$I_2 + 2\,\overset{2+}{Na_2}\,\overset{4+}{S_2}\overset{6-}{O_3} \rightarrow 2NaI + \overset{2+}{Na_2}\overset{10+}{S_4}\overset{12-}{O_6}$$

حسب المعادلة فان عدد الشحنات التي تحملها ذرة كبريت واحدة في $Na_2\ S_2O_3$ = + 2 بينما عدد الشحنات التي تحملها ذرة كبريت واحدة في $Na_2S_4O_6$ = + 2.5 والفرق في عدد الشحنات يكون 0.5 ولما كانت هناك ذرتين من الكبريت في ثايو كبريتات الصوديوم اذن عدد الالكترونات المفقودة لمول واحد من ثايو كبريتات الصوديوم = 1 e وعليه فان η لثايو كبريات الصوديوم = 1

$$EM = \frac{M\ g/mol\ Na_2S_2O_3}{\eta\ \ eq / mol} = 158\ \ g/eq$$

$$m_{Na2S2O3} = N \times V \times EM$$
$$m_{Na2S2O3} = 0.24\ eq/L \times 1\ L \times 158\ g/eq = 37.92\ g$$

السؤال 6 - 22 : ما كتله كبريتات الباريوم $BaSO_4$ *(M= 233g/mol)* التي تترسب تماما عند مزج كمية كافية من محلول $BaCl_2$ *(M = 208 g/mol)* مع *100 ml* من حامض الكبريتيك *(M= 98 g/mol)* علما ان *20 ml* من نفس الحامض تحتاج الى *16 ml* من *NaOH* تركيزها *0.10 M* لمعادلته

الحل : لايجاد التركيز المولاري للحامض

$$\eta_{H2SO4} = 2\ eq/mol$$

$$\eta_{NaOH} = 1\ eq/mol$$

$$(N \times V)_{H2SO4} = (N \times V)_{NaOH}$$

$$(M \times \eta \times V)_{H2SO4} = (M \times \eta \times V)_{NaOH}$$

$$M \times 2 \times 20 = 0.1 \times 1 \times 16$$

$$M_{H2SO4} = 0.04\ mol/L$$

$$m_{H2SO4} = M\ .\ \mathcal{M}\ .\ V_L$$

$$m_{H2SO4} = 0.04 mol/L \times 98 g/mol \times 0.1 L$$

$$m_{H2SO4} = 0.392\ g$$

ولايجاد كتلة كبريتات الباريوم نكتب معادلة التفاعل



$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2\ HCl$$

98   233



0.392   m

$$m_{BaSO4} = \frac{0.392 \times 233}{98} = 0.932\ g$$

اسئلة اثرائية محلولة

س1 / اذيب 0.56g من اوكسيد فلز MO في 100ml من حامض النتريك تركيزه 0.3 N وبعد انتهاء الذوبان وجد انه يلزم اضافة 80 ml من هيدروكسيد البوتاسيوم بتركيز 0.125 N للوصول الى نقطة التكافؤ احسب الكتلة المكافئة لاوكسيد الفلز.

الحل

$$eq_{(MO)} + eq_{(KOH)} = eq_{(HNO3)}$$

$$\frac{m\ g}{EM\ (MO)} + N_{(KOH)} \times V\ L_{(KOH)} = N_{(HNO3)} \times V\ L_{(HNO3)}$$

$$\frac{0.56\ g}{EM\ (MO)} + 0.125\ eq/L \times 0.08\ L = 0.3\ eq/L \times 0.1\ L$$

$$EM\ (MO) = 28 g/eq$$

س2/ اذيب نموذج من الحديد يزن 0.2 غم وبعد تاكسد الحديد الثنائي في النموذج الى الحديد الثلاثي على شكل هيدروكسيد الحديديك ورشح الراسب وجفف الراسب واحرق في درجة $1000C^o$ الى Fe_2O_3 ووزن فكان وزنه 0.11 غم احسب النسبة الوزنية للحديد في النموذج ؟

الحل

$$Gf_{Fe} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Fe}\ g/mol}{M_{Fe2O3}\ g/mol}$$

$$Gf_{Fe} = \frac{2}{1} \times \frac{56\ g/mol}{160\ g/mol} = 0.7$$

$$m_{\text{المكون المراد تقديره}} = Gf \times m_{\text{الصيغة الوزنية}}\ g$$

$$m_{Fe} = Gf_{Fe} \times m\ g_{Fe2O3}$$

$$m_{Fe} = 0.7 \times 0.11\ g$$

$$m_{Fe} = 0.077\ g$$

$$Fe\ \% = \frac{m_{Fe}\ g}{\text{كتلة العينة}} \times 100\%$$

$$Fe\ \% = \frac{0.077\ g}{0.2\ g} \times 100\%$$

$$Fe\ \% = 38.5\ \%$$

س3/ احسب النسبه المئويه للحديد في سلك اذيب $1.4\ g$ من هذا السلك في وفره من حامض الكبريتيك ثم خفف المحلول الى ربع لتر ووجد ان 25 ml من المحلول يحتاج الى $25.37\ ml$ من برمنكنات البوتاسيوم عياريتها $0.098\ N$ للوصول الى نهايه التفاعل مع كبريتات الحديدوز

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{++} \rightarrow 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

الحل : ناتج اذابة السلك في حامض الكبريتيك هو كبريتات الحديدوز والتفاعل مع برمنكنات البوتاسيوم هو تفاعل اكسدة واختزال

Eq للعامل المختزل Fe^{++} = Eq للعامل المؤكسد MnO_4^-

$$N(Fe^{++}) \times V_{L}(Fe^{++}) = N(MnO_4^-) \times V_{L}(MnO_4^-)$$

$$0.098\ eq/L \times 0.02537\ L = N(Fe^{++}) \times 0.025\ L$$

$$N(Fe^{++}) = 0.099\ eq/L$$

$$EM\ g/eq\ (Fe) = \frac{M\ g/mol\ (Fe)}{\eta\ \ eq/mol}$$

$$\eta = 1\ eq/mol$$

العدد التاكسدي للحديد في يمين المعادلة = 3 + بينما في يسارها = 2+ اذن عدد الالكترونات المفقودة = 1

$$m_{Fe} = N_{eq/L}(Fe) \times V_L(Fe) \times EM_{Fe}$$

$$m_{Fe} = 0.099\ eq/L \times 0.025\ L \times \frac{56\ g/mol}{1\ eq/mol}$$

$$m(Fe) = 0.1386\ g$$

$$Fe\ \% = \frac{m_{Fe}}{\text{كتلة السلك}} \times 100\% = 99\%$$

س4/ نموذج يحتوي على $0.872\ g$ ويحتوي على خليط من بروميد الصوديوم $(M = 103\ g/mol)$ وبروميد البوتاسيوم $(M = 120\ g/mol)$ فقط، عومل مع كمية زائدة من محلول نترات الفضة وجد ان بروميد الفضة $(M = 188\ g/mol)$ يزن $1.505\ g$ جد النسبة المئوية لبروميد الصوديوم في النموذج؟

الحل

نفرض كتلة KBr = X وكتلة NaBr = y

$$X + y = 0.872\ g$$

نجد كتلة AgBr القادمة من KBr

$$m\ g\ AgBr = G_f \times m\ g\ KBr$$

$$G_{f\ AgBr} = 1.566$$

$$m\ g\ AgBr = 1.566\ X$$

نجد كتلة AgBr القادمة من NaBr

$m\ g\ AgBr = G_f \times m\ g\ NaBr$

$G_{f\ AgBr} = 1.825$

$m\ g\ AgBr = 1.825\ y$

وحيث $m\ g\ AgBr = 1.505\ g$

$1.58\ X + 1.82\ y = 1.505\ g$ 1

ولكن $X + y = 0.872\ g$

$X = 0.872 - y$

بالتعويض في 1

$1.58\ (0.872 - y) + 1.82\ y = 1.505$

$1.377 - 1.58\ y + 1.82y = 1.505$

$0.24\ y = 0.128$

$y = 0.53\ g$ يمثل كتلة NaBr

$\%\ NaBr = 60.77\ \%$

س5 / عينة من النحاس والكبريت تم حرقها فتحرر 6.4 g من غاز ثنائي اوكسيد الكبريت (M= 64) ثم اذيب الباقي في مذيب مناسب وامرر فيها غاز كبريتيد الهيدروجين H2S بوجود حامض الهيدروكلوريك فترسب 9.6 g من كبريتيد النحاس CuS (M 96 g / mol) احسب النسبة المئوية لكل من النحاس (M = 64 g / mol) والكبريت (M = 32 g / mol) في العينة

$$m\ S = m\ SO_2 \times \frac{M\ g/mol\ S}{M\ g/mol\ SO_2}$$

$$m\ S = 6.4\ g \times \frac{32\ g/mol}{64\ g/mol}$$

$$m\ S = 3.2\ g$$

$$m\ Cu = m\ CuS \times \frac{M\ g/mol\ Cu}{M\ g/mol\ CuS}$$

$$m\ Cu = 9.6\ g \times \frac{64\ g/mol}{96\ g/mol} = 6.4\ g$$

كتلة العينة = $m\ Cu + m\ S$

كتلة العينة = $3.2\ g + 6.4\ g = 9.6\ g$

$S\ \% = 33.3$

$Cu\ \% = 66.6\%$

س6 / نموذج غير نقي وزنه 0.8102 g من $Al_2(CO_3)_3$ (M = 234 g / mol) تم معاملته مع كمية وافرة من حامض HCl فوجد ان غاز CO_2 (M = 44 g/ mol) الناتج من التفاعل يزن 0.0515 g احسب النسبة المئوية للالمنيوم (M = 27 g/mol) في النموذج

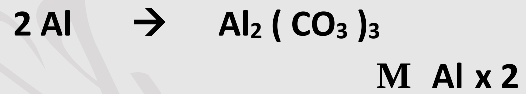
الحل



$$m_{Al2(CO3)3} = m_{CO2} \times \frac{M\ Al_2(CO_3)_3}{M\ CO_2 \times 3}$$

$$m_{Al2(CO3)3} = 0.0515\ g \times \frac{234\ g/mol}{44\ g/mol \times 3}$$

$$m_{Al2(CO3)3} = 0.09\ g$$



$$m_{Al} = m_{Al2(CO3)3} \times \frac{M\ Al \times 2}{M\ Al_2(CO_3)_3}$$

$$m_{Al} = 0.09\ g \times \frac{27\ g/mol \times 2}{234\ g/mol}$$

$$m_{Al} = 0.02\ g$$

$$Al\ \% = 2.46\ \%$$

س7 / عينة من كربونات الكالسيوم CaCO3 (M = 100 g / mol) وكربونات المغنسيوم MgCO3 (M = 84 g / mol) وزنها 0.24 g عوملت مع كمية وافرة من حامض الهيدروكلوريك واستقبل الغاز الناتج في محلول كلوريد الباريوم فاعطى راسب من كربونات الباريوم BaCO3 (M = 197 g / mol) وزنه 0.35 g احسب النسبة المئوية لمكونات النموذج

الحل

نفرض كتلة $CaCO_3$ = X وكتلة $MgCO_3$ = y

$$X + y = 0.24\ g$$

نجد كتلة BaCO3 القادمة من $CaCO_3$

$$m\ BaCO_3 = G_f \times m\ CaCO_3$$

$$G_{f\ BaCO3} = 1.97$$

$$m\ g_{\ BaCO3} = 1.97\ X$$

نجد كتلة $BaCO_3$ القادمة من $MgCO_3$

$$m\ BaCO_3 = G_f \times m\ MgCO_3$$

$$G_{f\ BaCO3} = 2.34$$

$m\ g\ BaCO_3 = 2.34\ y$

وحيث $m\ BaCO_3 = 0.35\ g$

1 .... $1.97\ X + 2.34\ y = 0.35\ g$

ولكن $X + y = 0.24\ g$ اذن $X = 0.24 - y$

بالتعويض في 1

$1.97\ (0.24 - y) + 2.34\ y = 0.35\ g$

$0.47 - 1.97\ y + 2.34y = 0.35$

$4.31\ y = 0.12$

$y = 0.027\ g$ يمثل كتلة MgCO3

$MgCO3\ \% = 11.25\ \%$

ولكن $X + y = 0.24\ g$

$X = 0.24 - 0.027 = 0.213\ g$ يمثل كتلة CaCO3

$CaCO3\ \% = 88.75\ \%$

س8 / اذيب 0.2923 g من كلوريد الصوديوم NaCl النقي (M = 58.5 g / mol) في الماء النقي وسحح مع نترات الفضة $Ag\ NO_3$ فوجد ان 20 mL من نترات الفضة يمكن ان تصل الى نقطة التعادل احسب عيارية نترات الفضة

الحل

$$No.\ Eq\ NaCl = No\ Eq\ AgNO_3$$

$$\frac{mg_{NaCl}}{EM_{NaCl}} = N_{AgNO3} \times V_{AgNO3}$$

$$\frac{mg_{NaCl} \times ή}{M_{g/mol\ NaCl}} = N_{AgNO3} \times V_{AgNO3}$$

$$\frac{0.2923\ g \times 1\ eq / mol}{58.5\ g / mol} = N_{AgNO3} \times 20/1000\ L$$

$$N_{AgNO3} = 0.005eq \div 0.02\ L$$

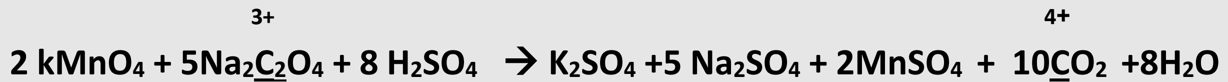
$$N_{AgNO3} = 0.25\ eq/ L$$

س9/ محلول محمض من $KMnO_4$ تمت معايرته مع اوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ (134 g / mol) فاذا علمت ان 282 mg من اوكزالات الصوديوم يتطلب 35.87 mL من برمنكنات البوتاسيوم للوصول الى نقطة التكافؤ فاحسب عيارية برمنكنات البوتاسيوم



$$2\,kMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 5\,Na_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

الحل



$$2\,kMnO_4 + 5Na_2\underset{3+}{\underline{C_2}}O_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 5\,Na_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10\underset{4+}{\underline{C}}O_2 + 8H_2O$$

عدد الالكترونات المفقودة من ذرة كربون الاوكزالات = 1 e

وبما انه يوجد ذرتان اذن في الاوكزالات

$$\eta = 2\ eq / mol$$

$$EM_{Na2C2O4} = \frac{M_{Na2C2O4}}{\eta}$$

$$EM_{Na2C2O4} = \frac{134\ g / mol}{2\ eq / mol}$$

$$EM_{Na2C2O4} = 67\ g / eq$$

$$eq_{kMnO4} = eq_{Na2C2O4}$$

$$N_{kMnO4} \times V_{kMnO4} = \frac{m_{Na2C2O4}}{EM_{Na2C2O4}}$$

$$N_{kMnO4} \times 0.03587\ L = \frac{0.282\ g}{67\ g / eq}$$

$$N_{kMnO4} = 0.117\ eq / L$$

س 10/ ما عدد غرامات غاز ثنائي اوكسيد الكربون $(M = 44\ g/mol)$ المتحرر من عينة تزن 1.5 g تحتوي على 38% وزنا من كربونات المغنسيوم $(M = 84\ g/mol)$ و 42% وزنا من كربونات البوتاسيوم$(M = 138\ g/mol)$

الحل

$$MgCO_3\ \% = \frac{m\ MgCO_3}{\text{كتلة العينة}} \times 100$$

$$38 = \frac{m\ MgCO_3}{1.5\ g} \times 100$$

$$m\ MgCO_3 = 0.57\ g$$

$$m\ CO_2 = m\ MgCO_3 \times \frac{M\ CO_2}{M\ MgCO_3}$$

$$m\ CO_2 = 0.57\ g \times \frac{44\ g/mol}{84\ g/mol}$$

$m\ CO_2 = 0.3\ g$ كتلة الغاز الناتجة من $MgCO_3$

$$K_2CO_3\ \% = \frac{m\ K_2CO_3}{\text{كتلة العينة}} \times 100$$

$$42 = \frac{m\ K_2CO_3}{1.5\ g} \times 100$$

$$m\ K_2CO_3 = 0.63\ g$$

$$m\ CO_2 = m\ K_2CO_3 \times \frac{M\ CO_2}{M\ K_2CO_3}$$

$$m\ CO_2 = 0.63\ g \times \frac{44\ g/mol}{138\ g/mol}$$

$m\ CO_2 = 0.2\ g$ كتلة الغاز الناتجة من $MgCO_3$

$$m\ CO_2 = 0.3\ g + 0.2\ g = 0.5\ g$$

س / 11 اذيب 0.3520g من عينة تحوي على كلوريد (M = 35.46g/ mol) في الماء احسب
اولا : النسبة المئوية للكلوريد في العينة اذا علمت انه يتطلب 20.5 mL من 0.1 N $AgNO_3$ لاتمام عملية التسحيح ج / 20.65%
ثانيا: النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم مفترضا ان جميع الكلوريد في العينة هو كلوريد الصوديوم

الحل

eq عدد مكافئات الكلوريد $= V\,L_{AgNO3} \times N_{AgNO3}\ eq / L$

$\eta_{\ Eq/mol} = 1$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ Cl\ g/mol}{\eta\ Eq/mol} = 35.46\ g/eq$$

$eq = m\ Cl / EM\ Cl$

$m\ Cl = EM\ Cl \times V\,L_{AgNO3} \times N_{AgNO3}\ eq / L$

$m\ Cl = 35.46\ g/eq \times 0.0205L \times 0.1\ eq/L$

$m\ Cl = 0.0726$

$$\%\ Cl = \frac{0.0726}{0.3520} \times 100\ \% = 20.65\%$$

NaCl eq عدد مكافئات $= V\,L_{AgNO3} \times N_{AgNO3}\ eq / L$

$\eta_{\ Eq/mol} = 1$

$$E\,M\ g/eq = \frac{M\ g/mol}{\eta\ Eq/mol} = 58.46\ g/eq$$

$eq = m\ NaCl / EM\ Cl$

$mNaCl = EM\ NaCl \times V\,L_{AgNO3} \times N_{AgNO3}\ eq / L$

$mNaCl = 58.46\ g/eq \times 0.0205L \times 0.1\ eq/L$

$mNaCl = 0.1198$ % NaCl = 34..03 %

س / 12 لغرض تحليل حامض عضوي غير ذائب تطلب اذابته في زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم وبعد ذلك تمت معايرته مع حامض الهيدروكلوريك القياسي . احسب الكتلة المكافئة للحامض العضوي اذا علمت ان 550 mg منه اذيب في 50 mL من 0.105 N وقد تطلب 17.3 mL من 0.102 N HCl للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . الجواب : 158 mg/ meq (g / eq)

الحل

$Eq\ acid = Eq\ base$

$$\frac{m\ g\ \text{للحامض العضوي}}{E\,M\ g/eq} + V\,L_{HCl} \times N_{HCl}\ eq/L = V\,L_{NaOH} \times N_{NaoH}\ eq/L$$

$$\frac{550\ g}{E\,M\ g/eq} + 0.0173 \times 0.102\ eq/L = 0.05\ L \times 0.105\ eq/L$$

$E\,M\ g/eq = 157.8\ g/eq$

س13 : احسب M و η و الكتلة المكافئة EM لبرمنكنات البوتاسيوم بتفاعلات اكسدة واختزال الاتية


1------ $2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O$


2--------- $2KMnO_4 + 3Zn + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3ZnO + 2\ KOH$


3------- $2KMnO_4 + 3NaNO_2 + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3NaNO_3 + 2KOH$


-4-------- $2KMnO4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl2 + 8H2O + 5Cl2$

الحل / η حسب التسلسل 5 , 3 , 3 , 5

س 14 : في تجربة لتحليل المنغنيز(Mn) لحساب نسبة معدن المنغنيز تم تحويله بعملية الترسيب الى فوق أوكسيد المنغنيز Mn_3O_4 (M = 228.8) وتم وزنه .فإذا كان 3.04 g من العينة تنتج 0.252 g من Mn_3O_4 .

1 - احسب النسبة المئوية لأوكسيد المنغنيز Mn_2O_3 (M = 157.9 g / mol)

2- احسب النسبة المئوية للمنغنيز في العينة (M = 54.94)

الحل / اولا :

$$\% Mn_2O_3 = \frac{G_{f\ Mn2O3} \times m\ Mn_3O_4\ g}{m_{\text{العينة}}\ g} \times 100\%$$

$$G_{f\ Mn2O3} = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Mn_2O_3\ g/mol}{M\ Mn_3O_4\ g/mol}$$

$$G_{f\ Mn2O3} = \frac{3}{2} \times \frac{157.9}{228.8} = 1.035$$

$$\% Mn_2O_3 = \frac{G_{f\ Mn2O3} \times m_{\ Mn3O4}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\% Mn_2O_3 = \frac{1.035 \times 0.252\ g}{3.04\ g} \times 100\%$$

$$\% Mn_2O_3 = 8.58\ \%$$

الحل / ثانيا

$$G_f\ Mn = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Mn\ \ g/mol}{M\ Mn_3O_4\ g/mol}$$

$$G_f\ Mn = \frac{3}{1} \times \frac{54.94}{228.8} = 0.72$$

$$\% Mn = \frac{G_f\ Mn \times m\ Mn_3O_4}{m_{\text{العينة}}} \times 100\%$$

$$\% Mn = \frac{0.72 \times 0.252\ g}{3.04\ g} \times 100\%$$

$$\% Mn = 5.\ 97\ \%$$



س15 / عينة تزن 354 mg بعد اجراء عمليات التحليل الكمي الوزني من اذابة وفصل وتجفيف نتج راسب وزنه 187 mg من بروميد الفضة (M = 187.8 g/ mol) . احسب النسبة المئوية للبروم . (M = 79.9 g/ mol)في العينة .

الحل : المكون المراد تقديره هو البروم بينما صيغة الراسب هي AgBr

$$G_f\,Br = \frac{a}{b} \times \frac{M\ Br\ g/mol}{M\ Ag\ Br\ g/mol}$$

$$G_f\,Br = \frac{1}{1} \times \frac{79.9}{187.8} = 0.4254$$

$m_{Br} = G_{f\,Br} \times m_{AgBr}$

$m\ Br = 0.4254 \times 187 mg$

$m\ Br = 79.55\ mg$

$$Br\ \% = \frac{m\ Br}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$Br\ \% = \frac{79.55\ mg}{354\ mg} \times 100\% = 22.5\%$$

س 16 / تم ترسيب محتوى الحديد الموجود في عينة كتلتها 865 mg بعد اذابتها على هيئة $Fe(OH)_3 . XH_2O$ وبعد عملية فصل الراسب المتكون وحرقه لتحويله الى Fe_2O_3 ($M = 159.7\ g/mol$) وجد ان وزن Fe_2O_3 يساوي 262 mg .
احسب النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 ($M = 231.5\ g/mol$) في العينة

الحل : المكون المراد تقديره هو Fe_3O_4 وصيغة الراسب Fe_2O_3

$$G_{f\ Fe3O4} = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Fe3O4}\ g/mol}{M_{Fe2O3}\ g/mol}$$

$$G_{f\ Fe3O4} = \frac{2}{3} \times \frac{231.5\ g/mol}{159.7\ g/mol} = 0.966$$

$m_{Fe3O4} = G_{f\ Fe3O4} \times m\ Fe_2O_3$

$m_{Fe3O4} = 0.966 \times 262\ mg = 253.1\ mg$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{m_{Fe3O4}}{m\ \text{العينة}} \times 100\%$$

$$\%\ Fe_3O_4 = \frac{253.1\ mg}{865\ mg} \times 100\% = 29.25\ \%$$

س 18 /ماهي الكتلة اللازمة NaOH (40 g / mol)لتحضير 500mL من محلول تركيزه 0.2 M

الحل

$$m_{NaOH} = M_{mole/L} \times M_{g/mole} \times V_L$$

$$m_{NaOH} = 0.2 \times 40 \times \frac{500}{1000} = 4\ g$$

اسئلة اثرائية

س 1 / اجب عما ياتي

1 – محلول يحتوي على ايون الزئبق الاحادي وايون الفضة فكيف تفصلهما وكيف تكشف عن وجودهما ؟

2 – كيف تكشف عن وجود الرصاص في عينة ؟

3 - يمكن فصل ايون Cu^{2+} عن ايون Zn^{2+} وذلك باضافة ....

4 – كيف يتم الفصل بين ايونات الفضة وايونات الكادميوم ؟

5 – العامل المرسب للمجموعة الثانية .... بوجود ....

6- كيف يتم الفصل بين ايونات الرصاص وايونات النحاس

س 2 / تم تحليل مركب عضوي لمعرفة النسبة المؤية للكربون فيه بطريقة التطاير المباشرة فبعد حرق 15.24 mg من المركب بوجود الاوكسجين وامتصاص غاز co_2 في وسط مناسب وجد ان كتلة غاز CO_2 تساوي 22.36 mg احسب النسبة المئوية لعنصر الكربون في المركب

س 3 / تم تحليل مركب عضوي بطريقة التطاير فوجد ان نواتج احتراق 12.67 mg منه هي 27.87 mg من غاز CO_2 و 15.10 mg من الماء احسب النسبة المئوية لكل من الكربون والهيدروجين في المركب العضوي . ج / %H 13.18% %C = 60%

س 4 : عينة من خام الحديد تم اذابة 1.132 g منها في حامض الهيدروكلوريك المركز ثم خفف المحلول بالماء المقطر بعد ذلك تم ترسيب الحديد الثلاثي بهيئة $Fe_2O_3 . X H_2O$ باضافة الامونيا فوجد ان وزن الراسب = 0.6615 g وعند حرقه بدرجات حرارة عالية اعطى 0.54 g من Fe_2O_3 النقي

(M = 160 g / mol)

احسب : (mol

1- النسبة المئوية للحديد في النموذج (M 56 g / mol)

2- النسبة المئوية لـ Fe_3O_4 (M 231 g / mol) في النموذج

3- عدد مولات ماء التبلور في $Fe_2O_3 . X H_2O$

4- النسبة المئوية لماء التبلور ج / 1- 33.39 % 2- 46% 3 – 2 4- 18.36%

س 5 : صف كيف يمكن تقدير كمية الكلوريد (المكون) في عينة لكلوريد الصوديوم

س 6 :احسب عدد الغرامات الموجودة في لتر واحد لكل من المحاليل التالية والمستعملة في تفاعلات التعادل

أ – 0.1N من $H_2C_2O_4.2H_2O$ (126.1 g / mol) (الجواب 6.305 g)

ب – 0.2N من $Ba(OH)_2$ (171.4 g / mol) (الجواب 17.14 g)

تحديات

تحدي 1 : عينة تزن 570 mg تحتوي على المنيوم ومغنسيوم ومعادن اخرى تم اذابتها ومعالجتها من اجل عدم تداخل المعادن الاخرى بعدها تم ترسيب الالمنيوم على هيئة $Al(C_9H_6NO)_3$ (M = 459 g / mol) والمغنسيوم على هيئة $Mg(C_9H_6NO)_2$ (M= 312 g / mol) بعد عمليات الترشيح و التجفيف وجد ان وزنيهما معا يساوي 961mg احرق مزيجهما وتحول الى Al_2O_3 (M = 102 g / mol) و MgO (40 g/ mol) حيث وجد وزناهما يساوي 117mg احسب النسبة المئوية لكل من Al و Mg في العينة الجواب / Mg : 7.61% , Al : 4.19%

تحدي 2 : اذيب 0.3520g من عينة تحوي على كلوريد (M = 35.46g/ mol) في الماء احسب
اولا : النسبة المئوية للكلوريد في العينة اذا علمت انه يتطلب 20.5 mL من 0.1 N $AgNO_3$ لاتمام عملية التسحيح ج / 20.65%
ثانيا: النسبة المئوية لكلوريد الصوديوم مفترضا ان جميع الكلوريد في العينة هو كلوريد الصوديوم
ج / 34.03%

تحدي 3 : لغرض تحليل حامض عضوي غير ذائب تطلب اذابته في زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم وبعد ذلك تمت معايرته مع حامض الهيدروكلوريك القياسي . احسب الكتلة المكافئة للحامض العضوي اذا علمت ان 550 mg منه اذيب في 50 mL من 0.105 N وقد تطلب 17.3 mL من 0.102 N HCl للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . الجواب : 158 mg/ meq (g / eq)

تحدي 4 / ما حجم محلول حامض الكبريتيك الذي عياريته 1 N اللازم اضافته الى 50 mL مليلتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم (M=40g/mol) تركيزه 60 g / L للحصول على نموذج نقي من كبريتات الصوديوم الهيدروجينية؟ ج / 75 mL

تحدي 5 / عند تسحيح 50mL من محلول يحتوى على عدد مولات من هيدروكسيد الصوديوم وثلاثة امثالها من هيدروكسيد البوتاسيوم للوصول الى نقطة التكافؤ يلزم 50 mL من حمض الكبرتيك بتركيز 0.2 M احسب تركيز كل من هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيدالبوتاسيوم فى المحلول ؟ ج / 0.1 و 0.3

رَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخْطَأْنَا

2020

الفصل السابع

الكيمياء العضوية للهيدروكربونات المعوضة

الفرع الاحيائي

يتضمن الموضوعات الاتية

7-1: المقدمة

الكيمياء العضوية : هو العلم الذي يهتم بدراسة خواص وتركيب وتفاعلات الانواع المختلفة للمركبات التي يكون عنصر الكربون اساسيا في تركيبها .

الهيدروكربونات : مركبات عضوية تتكون من عنصري الكربون والهيدروجين فقط . ترتبط ذرات الكربون مع بعضها باواصر تساهمية منفردة وتسمى الالكانات أو ترتبط باواصر مزدوجة وتسمى الالكينات أو ترتبط باواصر ثلاثية وتسمى الالكاينات . وقد تكون مركبات اروماتية مثل البنزين .

الصيغة البنائية (التركيبية) :_ هي صيغة كيميائية تبين كيفية ترابط الذرات المكونة لجزيئة المادة مع بعضها في الفراغ . ويمكن بواسطتها التمييز بين عدة مركبات تشترك في صيغة جزيئية واحدة . وتعرف بالايزومرات حيث تكون مختلفة في درجات الانصهار والغليان والخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية .
فالصيغة C_2H_6O مثلاً تمثل كل من ثنائي مثيل إيثر وصيغته البنائية $CH_3 - O - CH_3$ و كحول الاثيل وصيغته البنائية $CH_3 - CH_2 - OH$

تسمية المركبات العضوية حسب IUPAC

تعتمد تسمية المركبات العضوية بصورة عامة على عدد ذرات الكربون في الصيغة واليك الفاظ الاعداد من (1) إلى (10)

ميثـ	إيثـ	بروبـ	بيوتـ	بنتـ	هكسـ	هبتـ	اوكتـ	نونـ	ديكـ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ميثان	ايثان	بروبان	بيوتان	بنتان	هكسان	هبتان	اوكتان	نونان	ديكان
------	ايثين	بروبين	بيوتين	بنتين	هكسين	هبتين	اوكتين	نونين	ديكين
------	ايثاين	بروباين	بيوتاين	بنتاين	هكساين	هبتاين	اوكتاين	نوناين	ديكاين

تسمية الهيدروكربونات المشبعة وغير المشبعة ذات السلاسل المفتوحة (الكان والكين والكاين)

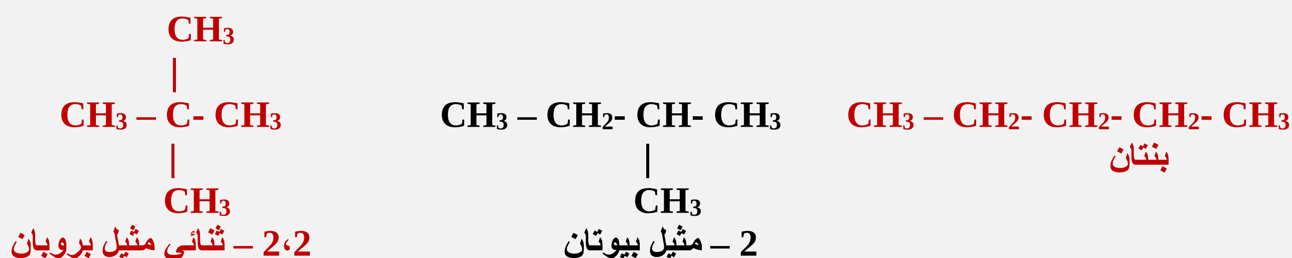
1 - ننتخب أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون ونعطي لها اسم المقطع اللاتيني الذي يشير الى عدد ذرت الكربون في السلسلة .
2- نلحق بنهاية الاسم المقطع (آن) إذا كانت السلسلة مشبعة والمقطع (ين) إذا كانت السلسلة تحتوي على آصرة مزدوجة والمقطع (آين) إذا كانت السلسلة تحتوي على آصرة ثلاثية .
3- نرقم السلسلة المشبعة من الطرف الأقرب لأول تفرع فيها .
4- نرقم السلسلة غير المشبعة من الطرف الأقرب للآصرة المزدوجة أو الثلاثية .
5- لغرض التسمية نكتب رقم ذرة الكربون أو أرقام ذرات الكربون التي تم التفرع منها بعدها خط شارحة (-) ثم نكتب اسم مجموعة الالكيل ثم اسم الالكان أما إذا كانت السلسلة تحتوي على آصرة مزدوجة أو ثلاثية ففي هذه الحالة نسبق اسم السلسلة المنتخبة بأصغر رقمي الآصرة المزدوجة أو الثلاثية وذلك من أجل تحديد موقع الآصرة في السلسلة .
6- للدلالة على عدد الفروع التي تحملها السلسلة نستعمل قبل اسم مجموعة الالكيل المقطع ثنائي للدلالة على وجود تفرعين والمقطع ثلاثي للدلالة على وجود ثلاث فروع وهكذا ....
7- يفصل بين رقم و رقم بفارزة (،) ويفصل بين رقم وكلمة بشارحة (ـ) ولا توجد فاصلة بين كلمة وكلمة .

الايزومرات (المتجانسات) :

مركبات تشترك في صيغة جزيئية واحدة لكنها تختلف في درجات الانصهار والغليان والخواص الفيزيائية والكيميائية

تمرين 7 -1 : اكتب جميع الصيغ التركيبية للمركب C_5H_{12}

نجد للصيغة ثلاث احتمالات لاتصال ذرات الكربون ببعضها . أي توجد ثلاث مركبات في الطبيعة وهي



مثال 1-7 : ما الصيغتان البنائيتان للمركبين ن – بيوتان و 2 – مثيل بروبان (ايزو بيوتان) واللذان لهما نفس الصيغة الجزيئية C_4H_{10}

الجواب



جواب / تمرين 7 – 2

(1) 5 – مثيل – 1 – هكساين

(2) 2 ، 5 - ثنائي مثيل – 3 – هكسين

(3) 2 ، 2 – ثنائي مثيل بروبان

مجموعـة الالكيل (R) :

هي المجموعة المتبقية بعد حذف ذرة هيدروجين من جزيئة الكان ما , وتكون مرتبطة دائماً بذرة أو مجموعة أخرى , ويستفاد منها نظرياً في تسمية المركبات العضوية . وصيغتها العامة C_nH_{2n+1} . وتتم تسميتها بحذف المقطع (آن) في اسم الالكان واستبداله بالمقطع (يل)

أسماء وتراكيب بعض مجاميع الالكيل

المجموعة المشتقة منه	الالكان
مثيـل $CH_3 –$	ميثان CH_4
اثيـل CH_3-CH_2-	إيثان CH_3-CH_3
بروبيل $CH_3-CH_2-CH_2-$ ايزو بروبيل $CH_3-CH-CH_3$ (مع رابطة حرة على ذرة الكربون الوسطى)	بروبان $CH_3-CH_2-CH_3$
بيوتيل $CH_3- CH_2-CH_2-CH_2-$ بيوتيل ثانوي $CH_3-CH_2-CH-CH_3$ (مع رابطة حرة على ذرة الكربون الثالثة)	ن – بيوتان $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
ايزو بيوتيل $CH_3-CH-CH_2-$ (مع فرع CH_3) بيوتيل ثالثي CH_3-C-CH_3 (مع فرع CH_3 ورابطة حرة)	ايزو بيوتان $CH_3-CH-CH_3$ (مع فرع CH_3)

المجموعة الوظيفية (الفعالة) :

هي ذرة او مجموعة ذرات ترتبط بذرة الكربون في المركبات العضوية فتكسب هذه المركبات صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة تميزها عن غيرها من المركبات العضوية .

المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية

اسم المركب	الصيغة العامة	المجموعة الوظيفية	مقطع التسمية	القانون العام	مثال
هاليد الالكيل	R – X	- X	يل	$C_nH_{2n+1}X$	CH_3Br
الكحولات	R – OH	- OH	ول	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3OH
الايثرات	R – O – R	- O – R	ايثر	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3-O- CH_3
الالديهايدات	O ‖ R – C - H	O ‖ - C -	آل	$C_nH_{2n}O$	O ‖ CH_3 – C - H
الكيتونات	O ‖ R – C - R	O ‖ - C -	ون	$C_nH_{2n}O$	O ‖ CH_3– C – CH_3
الحوامض الكربوكسيلية	O ‖ R – C - OH	O ‖ – C - OH	ويك	$C_nH_{2n}O_2$	O ‖ CH_3– C – OH
الاسترات	O ‖ R – C - OR	O ‖ – C - OR	وات + اسم الالكيل	$C_nH_{2n}O_2$	O ‖ CH_3 C– O-CH_3
الامينات	R – NH_2 R – NH – R R | R – N - R	– NH_2	امين	$C_nH_{2n+3}N$	CH_3NH_2 مثيل امين CH_3 – NH–CH_2CH_3 اثيل مثيل امين

ملاحظات

أولا : أولويات في دراسة العضوية

1- معرفة صنوف و تسمية المركبات العضوية بصنوفها المختلفة .

الكان + الكين + الكاين + هاليد الكيل + كحول + ايثر + الديهايد + كيتون + حامض كربوكسيلي + استر + امين .

2- معرفة المجموعة الوظيفية (العاملة) لكل صنف فمن خلالها يمكن معرفة التفاعلات العضوية التي يدخل بها كل مركب عضوي .

3- معرفة التشاكل (الايزومرات) لكل صنف من أصناف المركبات العضوية

ثانيا : ان ميكانيكية التفاعلات العضوية للاطلاع

الهيدروكربونات المعوضة

2-7: هاليدات الالكيل

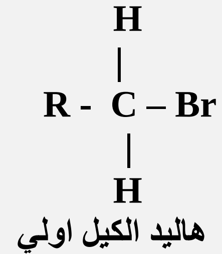
هاليدات الالكيل

هي مركبات ناتجة من احلال ذرة هالوجين محل ذرة هيدروجين في الالكانات لذلك تعد من مشتقات الالكانات صيغتها العامة $R - X$ وقانونها العام $C_nH_{2n+1}X$ حيث X تمثل ذرة هالوجين (كلور , بروم , يود) والتي تعتبر المجموعة الفعالة (الوظيفية) لهذا النوع من المركبات .

تصنيف هاليدات الالكيل :

تصنف بالاعتماد على ذرة الكربون التي تحمل ذرة الهالوجين فيما اذا كانت اولية او ثانوية او ثالثية .

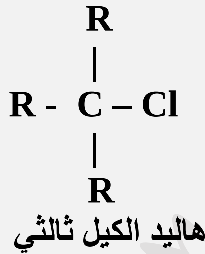
أ - هاليادات الكيل اولية (1ً)
ب- هاليدات الكيل ثانوية (2ً)
جـ هاليدات الكيل ثالثية (3ً)
كما موضح ادناه



هاليد الكيل اولي



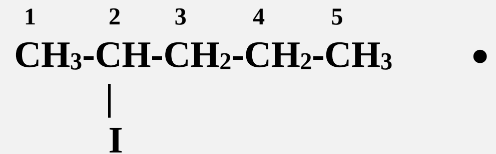
هاليد الكيل ثانوي



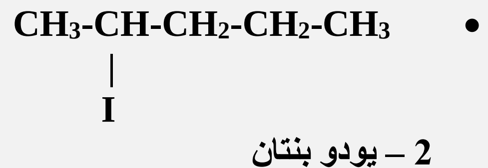
هاليد الكيل ثالثي

تسمية هاليدات الالكيل :

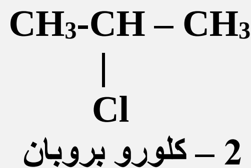
اولا : هاليدات الكيل التي لا تحتوي سلسلتها الكربونية على تفرعات من مجاميع الكيلية .

- يتم ترقيم السلسلة الكربونية من الطرف الاقرب لذرة الهالوجين
- 

يسمى المركب بان نكتب رقم ذرة الكربون التي تحمل ذرة الهالوجين ثم نكتب شارحة (-) ثم نكتب اسم ذرة الهالوجين ونضيف اليها الحرف (و) بعدها نكتب اسم الالكان المقابل

- 

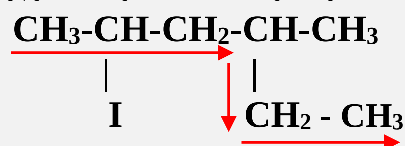
2 – يودو بنتان



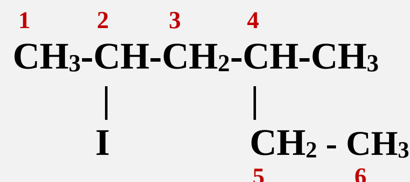
2 – كلورو بروبان

ثانيا : هاليدات الكيل تحتوي سلسلتها الكربونية على تفرعات من مجاميع الكيلية .

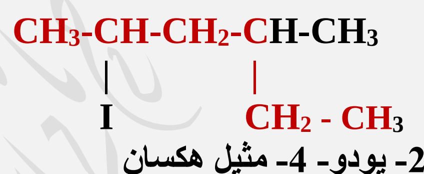
أ : نختار اطول سلسلة لذرات الكربون تحتوي على ذرة هالوجين .



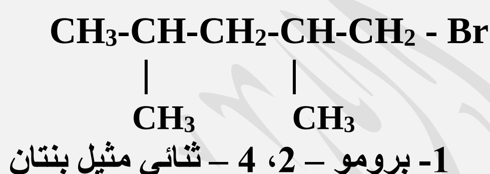
ب : نرقم السلسلة من الطرف الاقرب لذرة الهالوجين بحيث تأخذ ذرة الهالوجين أصغرالارقام (حسب المنهج)



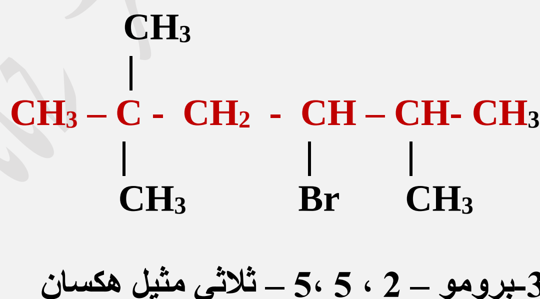
ج : لتسمية المركب نكتب رقم ذرة الكربون التي تحمل ذرة الهالوجين ثم نكتب علامة (-) ثم نكتب اسم ذرة الهالوجين مع اضافة حرف (و) الى نهاية الكلمة ثم وضع علامة (-) ثم نكتب رقم او ارقام ذرات الكربون التي تحتوي على مجموعة او مجاميع الكيل ثم نكتب شارحة (-) ثم نكتب اسم مجموعة الالكيل واذا كان هناك اكثر من مجموعة نكتب عددها ثم اسم مجموعة الالكيل او اسماء مجاميع الالكيل بعدها نكتب اسم الالكان المقابل .



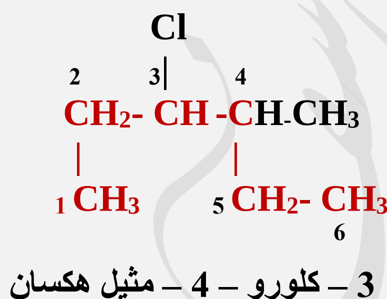
2- يودو- 4- مثيل هكسان



1- برومو – 2، 4 – ثنائي مثيل بنتان



3-برومو – 2 ، 5 ،5 – ثلاثي مثيل هكسان



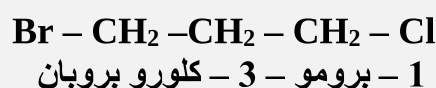
3 – كلورو – 4 – مثيل هكسان

ثالثا : هاليدات الكيل تحتوي على اكثر من ذرة هالوجين

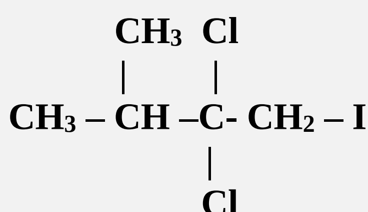
أ – نختار اطول سلسلة من ذرات الكربون تحتوي على ذرات الهالوجين

ب- نرقم السلسلة من الطرف الاقرب لذرة هالوجين (يراعى التسلسل الابجدي عند الاختيار (البروم يسبق الكلور والاخير يسبق اليود)

جـ - نتبع الخطوات السابقة في تسمية المركب



1 – برومو – 3 – كلورو بروبان



2 ، 2 – ثنائي كلورو – 1 – يودو- 3 - مثيل بيوتان

تمرين 7 – 3 : ارسم الصيغة البنائية (التركيبية) لكل مما ياتي

1 , 1 – ثنائي كلورو ايثان	2 - برومو – 2 – يودو هكسان
Cl | $CH_3 – C-H$ | Cl	Br | $CH_3 – C – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_3$ | I

سؤال / ما المقصود بالكاشف النيوكلوفيلي والكاشف الالكتروفيلي ؟

الجواب :

النيوكليوفيل : (محب النواة) هو كاشف باحث عن النواة لانه غني بالالكترونات وتمتلك مزدوج واحد او اكثر من الالكترونات غير متآصر .

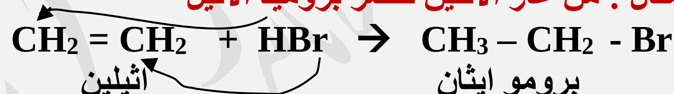
الالكتروفيل : (محب الالكترونات) هو كاشف باحث عن الالكترونات (فقير بالالكترونات) لانه يمتلك اوربيتال فارغ مهيأ لاستقبال مزدوج الكتروني .

تحضير هاليدات الالكيل

1 - اضافة هاليد هيدروجين (HX) الى الكين متناظر

تنكسر الاصرة المزدوجة وتضاف ذرة H الى احد ذرتي كربوني الاصرة المزدوجة بينما تضاف الذرة الأخرى الى ذرة كربون الاصرة المزدوجة الثانية كما هو موضح ادناه .

مثال : من غاز الاثلين حضر بروميد الاثيل



$CH_2 = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3 – CH_2 - Br$

اثيلين بروموايثان

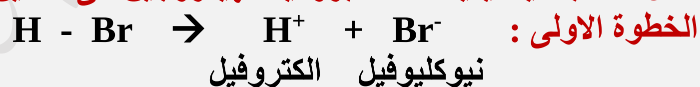
مثال : من الكين مناسب حضر 2 - برومو بيوتان



$CH_3CH = CHCH_3 + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH CH_3$ (Br على ذرة الكربون الثالثة)

2 – بيوتين 2 – برومو بيوتان

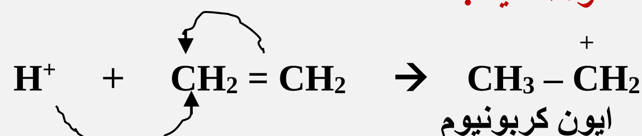
مثال / اكتب ميكانيكية اضافة بروميد الهيدروجين الى الاثلين



الخطوة الاولى : $H - Br \rightarrow H^+ + Br^-$

الكتروفيل نيوكليوفيل

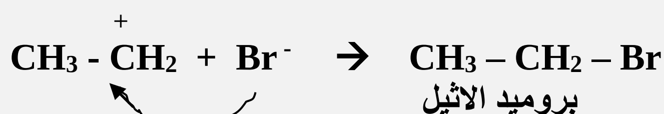
الخطوة الثانية :



$H^+ + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3 – \overset{+}{C}H_2$

ايون كربونيوم

الخطوة الثالثة :



$CH_3 - \overset{+}{C}H_2 + Br^- \rightarrow CH_3 – CH_2 – Br$

بروميد الاثيل

2- اضافة هاليد هيدروجين الى الكين غير متناظر (لا يكون المركب متشابه في طرفي الاصرة المزدوجة) :

في هذه الحالة تكون الإضافة حسب قاعدة تسمى قاعدة ماركونيكوف

قاعدة ماركونيكوف

عند اضافة الكاشف غير المتناظر الى مركبات الاصرة المزدوجة غير المتناظرة فان ايون الهيدروجين (الايون الموجب) من الكاشف يهاجم ذرة كربون الاصرة المزدوجة التي تحمل العدد الاكبر من ذرات الهيدروجين وتكوين ايون الكربونيوم الاكثر استقرارا .

ملاحظة :

ايون الكربونيوم الثلاثي 3^o اكثر استقرارا من ايون الكربونيوم الثانوي 2^o والاخير اكثر استقرارا من ايون الكربونيوم الاولي 1^o . ($3^o > 2^o > 1^o$)

سؤال : اكتب خطوات ميكانيكية اضافة بروميد الهيدروجين الى البروبين

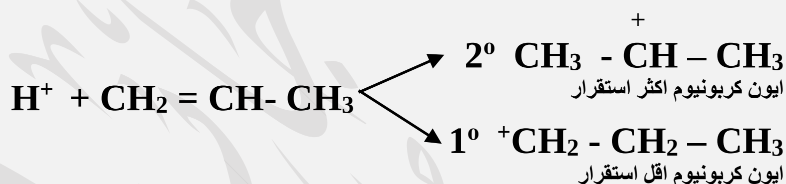
الخطوة الاولى :



$$H - Br \rightarrow H^+ + Br^-$$

الكتروفيل (للـ H^+) نيوكليوفيل (للـ Br^-)

الخطوة الثانية : يهاجم H^+ ذرة كرون الاصرة المزدوجة التي تحمل اكر عدد من ذرات الهيدروجين



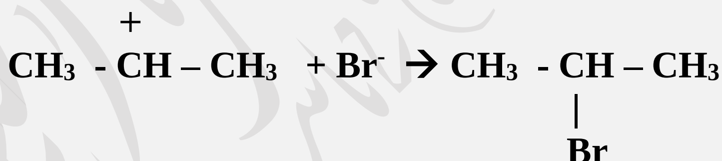
$$H^+ + CH_2 = CH- CH_3 \rightarrow 2^o\ CH_3 - \overset{+}{C}H - CH_3$$

ايون كربونيوم اكثر استقرار

$$H^+ + CH_2 = CH- CH_3 \rightarrow 1^o\ {}^+CH_2 - CH_2 - CH_3$$

ايون كربونيوم اقل استقرار

الخطوة الثالثة : يهاجم Br^- ذرة كربون ايون الكربونيوم الثانوي كونه اكثر استقرارا



$$CH_3 - \overset{+}{C}H - CH_3 + Br^- \rightarrow CH_3 - \underset{Br}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

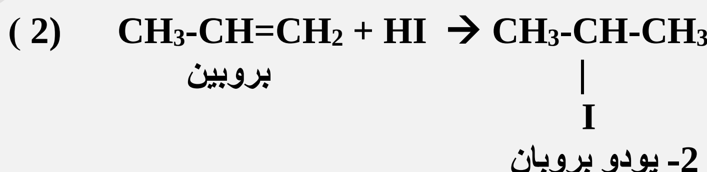
2 - برومو بروبان

مثال 7-1 : حضر كل مما ياتي (1) كلورو ايثان من الاثلين (2) يودو بروبان من البروبين



$$(1)\quad CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl$$

اثيلين كلورو ايثان

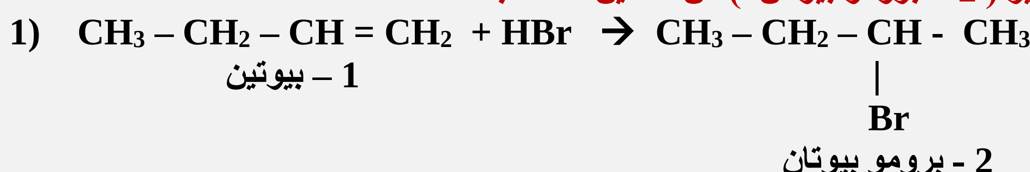


$$(2)\quad CH_3\text{-}CH=CH_2 + HI \rightarrow CH_3\text{-}\underset{I}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3$$

بروبين 2- يودو بروبان

تمرين 7 – 5 اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الاتية

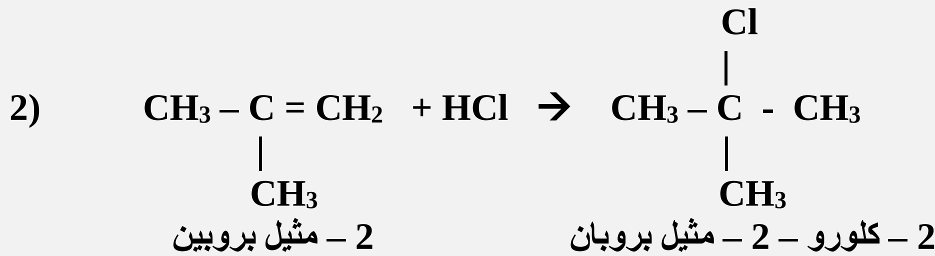
1) تحضير (2 – برومو بيوتان) من الالكين المناسب



$$1)\quad CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{Br}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

1 – بيوتين 2 - برومو بيوتان

2 – اضافة حامض الهيدروكلوريك HCl الى (2 – مثيل بروبين)



علل/ عند إضافة HBr إلى البروبين فالناتج الرئيسي 2- برومو بروبان وليس 1- برومو بروبان .

الجواب /

وذلك لان اضافة ايون الهيدروجين من الكاشف HBr الى البروبين تتم حسب قاعدة ماركوفينيكوف حيث يتكون ايون كربونيوم ثانوي اكثر استقرارا وبذلك يكون الناتج الرئيسي هو 2- برومو بروبان لانه اكثر استقرارا .

الخواص الفيزيائية لهاليدات الالكيل

1- هاليد المثيل وهاليد الاثيل غازات في درجة حرارة الغرفة بينما هاليدات الالكيل الى غاية C_{18} سوائل و يعود سبب ذلك الى ازدياد كتلها الجزيئية وبالتالي ازدياد قوى فاندرفالز التجاذبية بين الجزيئات .

2 – لا تذوب هاليدات الالكيل في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية . و يرجع سبب ذلك الى عدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء .

3- درجة غليان هاليدات الالكيل اعلى من درجة غليان الالكانات . بسبب كونها مركبات قطبية.

الخواص الكيميائية لهاليدات الالكيل

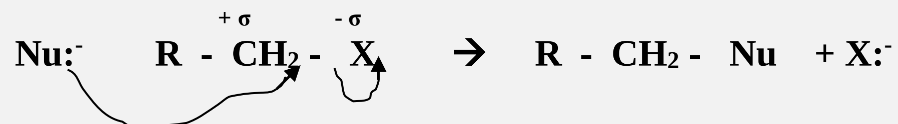
تتصف الاصرة بين ذرة الهالوجين وذرة الكربون بالقطبية. بسبب كهروسلبية الهالوجين نسبة الى كهروسلبية الكربون وعليه فان ذرة الهالوجين تحمل شحنة جزئية سالبة بينما تحمل ذرة الكربون شحنة جزئية موجبة . لذلك تكون ذرة الكربون المرتبطة بذرة الهالوجين هدفا جيدا للاضافة من قبل النيوكليوفيل (كواشف باحثة عن النواة) وينتج عن ذلك استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيوكليوفيل ولهذا السبب تدعى هذه التفاعلات بتفاعلات التعويض (الاستبدال) النيوكليوفيلية .

1 - تفاعلات التعويض (الاستبدال) النيوكليوفيلية :

تفاعلات تتم بين ذرة الكربون التي تحمل شحنة جزئية موجبة و المرتبطة بذرة هالوجين وبين كاشف نيوكليوفيلي (كاشف باحث عن النواة) وينتج عن ذلك استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيوكليوفيل

علل / تعتبر تفاعلات التعويض (الاستبدال) النيوكليوفيلية من اكثر تفاعلات هاليدات الالكيل اهمية .

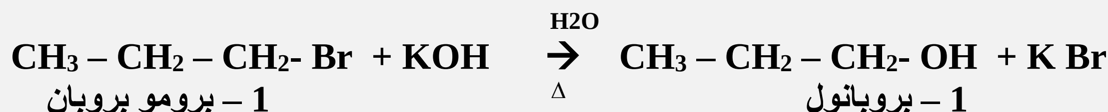
ج / وذلك لانه يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعالة مختلفة .



من المجموعات النيوكليوفيلية ($Nu:^-$) التي تتفاعل مع هاليدات الالكيل هي :

$-OH$, $-CN$, OCH_3 , OR , NH_3 , $RCOO^-$

سؤال / اكتب المعادلة الكيميائية التي تمثل تفاعل محلول مائي من KOH مع 1 – برومو بروبان



$$CH_3-CH_2-CH_2-Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{H2O} CH_3-CH_2-CH_2-OH + KBr$$

1 – برومو بروبان ... 1 – بروبانول

سؤال / من يودو ميثان حضر ميثانول

الجواب /



$$CH_3I + KOH \xrightarrow[\Delta]{H2O} CH_3OH + KI$$

يودو ميثان ... ميثانول

2 - تفاعلات الحذف (سحب هاليد الهيدروجين)

عند معاملة هاليد الكيل مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي ينتج الكين

س / اكتب المعادلة الكيميائية التي تمثل تفاعل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي مع 1 – برومو بروبان



$$CH_3-CH_2-CH_2-Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{C2H5OH} CH_3-CH=CH_2 + KBr + H_2O$$

1 – برومو بروبان ... بروبين

قاعدة ستيزيف (Saytzev)

الايون الموجب H^+ يُسحب من ذرة الكربون الحاملة اقل عدد من ذرات الهيدروجين المجاورة لذرة الكربون التي يسحب منها الايون السالب .

سؤال / من هاليد الكيل مناسبا حضر 2 – مثيل بروبين



$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-Br + KOH \xrightarrow{C2H5OH} CH_3-C(CH_3)=CH_2 + KBr + H_2O$$

1 – برومو – 2 – مثيل بروبان ... 2 – مثيل بروبين

3- تفاعلات تكوين مركبات عضوية معدنية (التفاعل مع فلز المغنسيوم)

تتفاعل هاليدات الالكيل مع فلز المغنسيوم في وسط من الايثر الجاف لتنتج كاشف كرينيارد

سؤال : من هاليد الكيل مناسب حضر(كلوريد مغنسيوم المثيل) كاشف كرينيارد

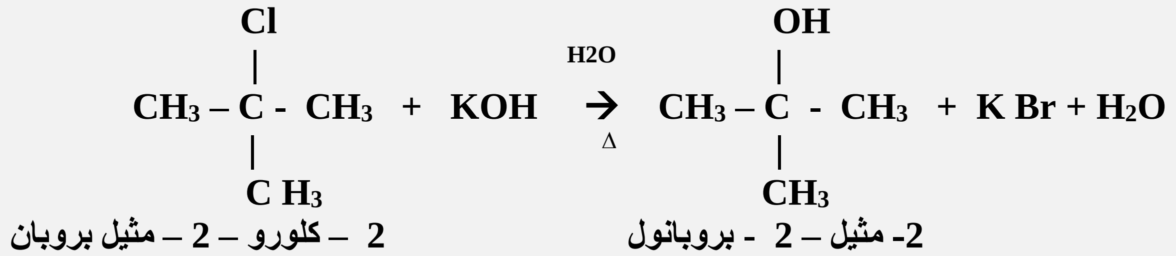


$$CH_3Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثرجاف}} CH_3MgCl$$

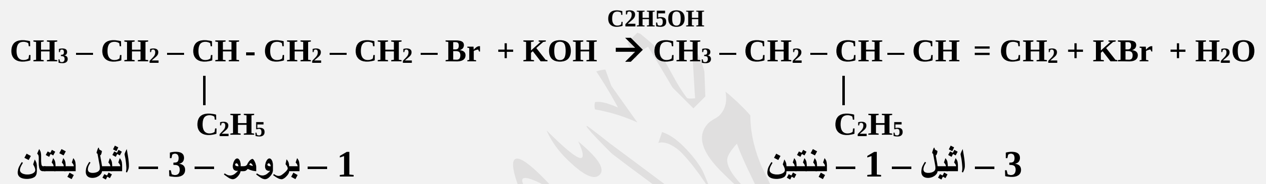
كلوريد مغنسيوم المثيل

تمرين 7 – 6 / وضح بالمعادلات الكيميائية ماذا يحدث عند مفاعلة :

1 – محلول هيدروكسيد البوتاسيوم في محلولها المائي مع 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبان

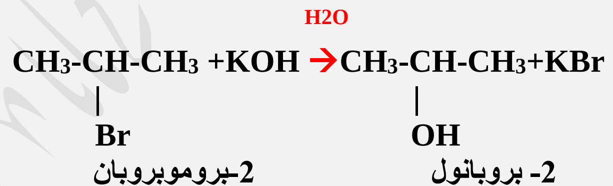
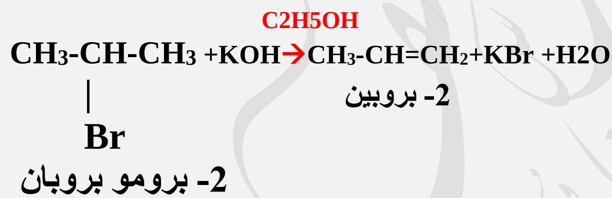


2- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي مع 1 – برومو – 3 – اثيل بنتان



سؤال/ قارن بين تفاعل هاليد الكيل مع KOH مائي مرة ومع KOH كحولي مرة اخرى

الجواب /

اولا / تفاعل هاليد الالكيل مع محلول مائي KOH	**ثانيا / تفاعل هاليد الكيل مع KOH كحولي**
1- التفاعل هو تعويض نيوكليوفيلي . 2- يحدث فيه استبدال X بمجموعة OH^- الماء 3- ناتج التفاعل هو كحول  $CH_3-CH(Br)-CH_3 + KOH \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH(OH)-CH_3 + KBr$ 2-برومو بروبان 2- بروبانول	1- تفاعل حذف 2 - يحدث فيه سحب جزيئة HX من الهاليد 3- ناتج التفاعل هو الكين  $CH_3-CH(Br)-CH_3 + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3-CH=CH_2 + KBr + H_2O$ 2- برومو بروبان 2- بروبين

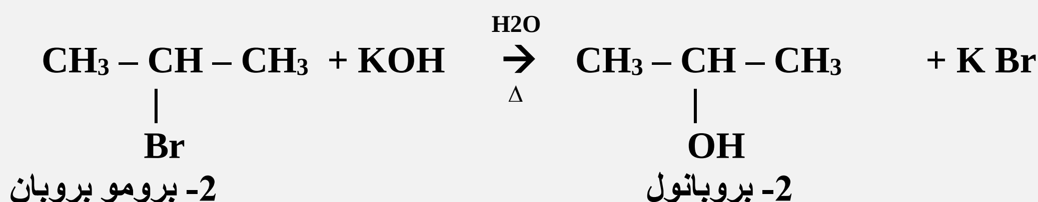


خلاصة تفاعلات هاليدات الالكيل R – X

اولا: تفاعلات التعويض (الاستبدال) النيوكليوفيلية :

تفاعل محلول مائي لقاعدة قوية مع هاليد الكيل (ينتج كحول)

سؤال / اكتب المعادلة الكيميائية التي تمثل تفاعل محلول مائي من KOH مع 2 – برومو بروبان



$$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 + KOH \xrightarrow[\Delta]{H2O} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + K\,Br$$

2- برومو بروبان ← → 2- بروبانول

ثانيا - تفاعلات الحذف (سحب هاليد الهيدروجين)

تفاعل محلول لقاعدة قوية كحولي مع هاليد الالكيل (ينتج الكين)

س / اكتب المعادلة الكيميائية التي تمثل تفاعل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي مع 1 – برومو بروبان



$$CH_3-CH_2-CH_2\text{-}Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{C2H5OH} CH_3-CH=CH_2 + K\,Br + H_2O$$

1 – برومو بروبان ← → بروبين

ثالثا - تفاعلات تكوين مركبات عضوية معدنية (التفاعل مع فلز المغنسيوم)(كاشف كرينيارد)

سؤال : من هاليد الكيل مناسب حضر(كلوريد مغنسيوم المثيل) كاشف كرينيارد



$$CH_3Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثرجاف}} CH_3Mg\,Cl$$

كلوريد مغنسيوم المثيل

رابعا : تتفاعل مع كوكسيد الفلز R – O –Na (تحضير الايثرات)

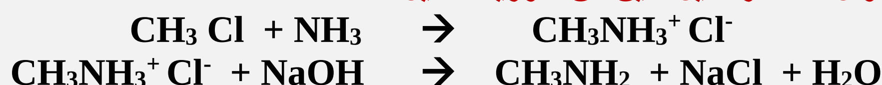
سؤال : حضر ايثوكسي ايثان من كوكسيد فلز مناسب



$$CH_3-CH_2-O\,Na + CH_3-CH_2\text{-}Br \rightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2\text{-}CH_3 + NaBr$$

خامسا : تتفاعل مع الامونيا طريقة لتحضير الامينات

سؤال : حضر مثيل امين من كلوريد المثيل



$$CH_3\,Cl + NH_3 \rightarrow CH_3NH_3^+\,Cl^-$$

$$CH_3NH_3^+\,Cl^- + NaOH \rightarrow CH_3NH_2 + NaCl + H_2O$$

خلاصة طرق تحضير هاليدات الالكيل

1- إضافة هاليد هيدروجين HX الى الالكين

سؤال : من غاز الاثلين حضر بروميد الاثيل



$$CH_2 = CH_2 + HBr \rightarrow CH_3 - CH_2 - Br$$

اثيلين   برومو ايثان

سؤال : من بروبين حضر 2- يودو بروبان   (انتبه الى قاعدة ماركونيكوف)

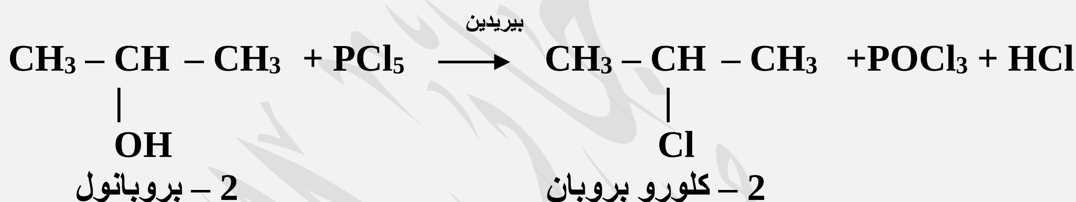


$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HI \rightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{I}{|}}{CH}\text{-}CH_3$$

بروبين   2- يودو بروبان

2- تفاعل خماسي كلوريد الفسفور وثلاثي كلوريد الفسفور بوجود البريدين مع الكحولات .

سؤال / حضر 2 – كلورو بروبان (هاليد الكيل ثانوي) من كحول مناسب



$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 + PCl_5 \xrightarrow{\text{بيريدين}} CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_3 + POCl_3 + HCl$$

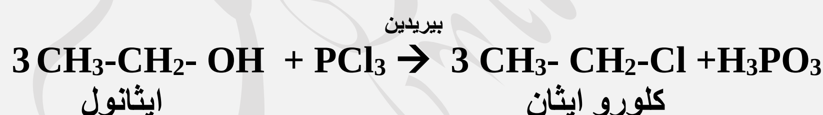
2 – بروبانول   2 – كلورو بروبان



$$3\,CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 + PCl_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} 3\,CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_3 + H_3PO_3$$

2 – كلورو بروبان

سؤال / من كحول مناسب حضر هاليد الكيل اولي



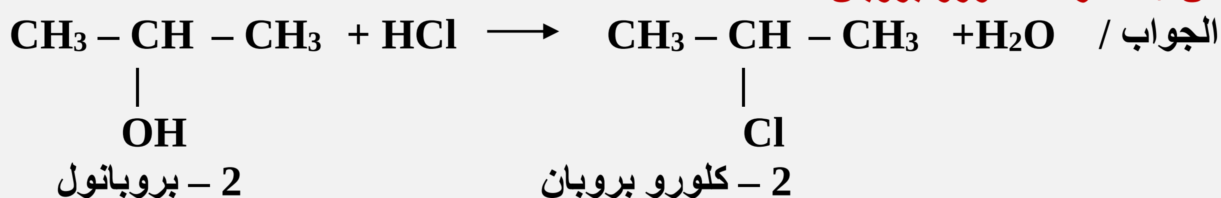
$$3\,CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} 3\,CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl + H_3PO_3$$

ايثانول   كلورو ايثان

3- تفاعل هاليد هيدروجين مع الكحولات الثاثية والثانوية

س / حضر 2- كلورو بروبان

الجواب /

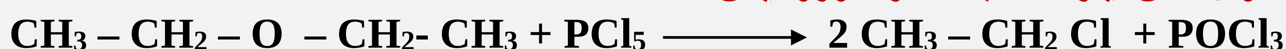


$$CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_3 + H_2O$$

2 – بروبانول   2 – كلورو بروبان

4- - تفاعل خماسي كلوريد الفسفور مع الايثرات المتناظرة

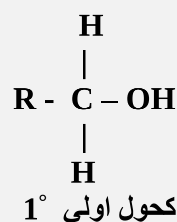
سؤال / من ايثر مناسب حضر كلورو ايثان



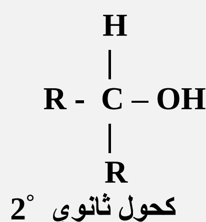
$$CH_3 - CH_2 - O - CH_2\text{-}CH_3 + PCl_5 \longrightarrow 2\,CH_3 - CH_2\,Cl + POCl_3$$

3-7: الكحولات R – OH

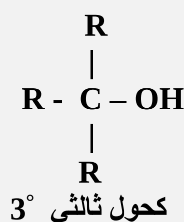
هي مركبات هيدروكربونية تكون فيها مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بذرة كربون مشبعة . وتعتبر مجموعة الهيدروكسيل المجموعة الوظيفية (الفعّالة) فيها .
الصيغة العامة لها هي R – OH وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$
تصنف الكحولات أحادية الهيدروكسيل الى كحولات اولية و ثانوية و ثالثية اعتمادا على ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدركسيل .



كحول اولي 1°



كحول ثانوي 2°



كحول ثالثي 3°

تسمية الكحولات

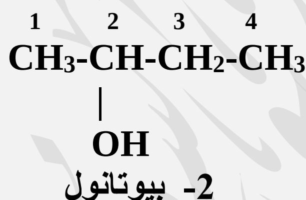
اولا : اذا كانت سلسلة ذرات الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل لا تحتوي على تفرعات

1- نرقم السلسلة الكربونية من الطرف الاقرب لمجموعة (OH -)
2- نكتب رقم ذرة الكربون التي تحمل مجموعة (OH) ثم نكتب (-) ثم نكتب اسم الالكان المقابل ونضيف الى اخر الاسم المقطع (ول)

مثال :



1- بيوتانول



2- بيوتانول

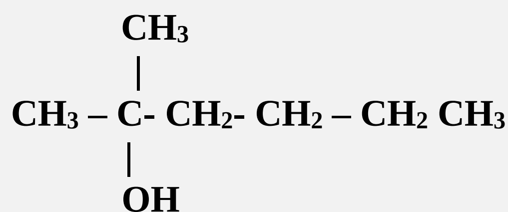
ثانيا : اذا كان سلسلة ذرات الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل تحتوي على مجاميع و تفرعات

1- نختار اطول سلسلة من ذرات الكربون تحتوي على (OH) ونرقمها من الطرف الاقرب لمجموعة الهيدروكسيل بحيث تاخذ المجموعة اصغر الارقام .
2- نكتب رقم او ارقام ذرات الكربون التي تحمل المجاميع او التفرعات ثم نكتب (-) ثم نكتب عدد و اسم المجموعة او التفرع او المجاميع ثم نكتب (-) ثم نكتب رقم ذرة الكربون التي تحمل مجموعة الهيدروكسيل ثم نكتب (-) ثم نكتب اسم الالكان المقابل ونضيف له المقطع (ول) .

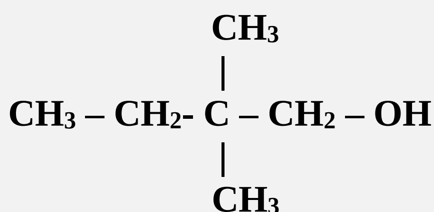
تمرين 7-7 اكتب الصيغة البنائية لكل مما ياتي

2- مثيل – 2- هكسانول   2،2 – ثنائي مثيل – 1 – بيوتانول

الجواب:



2- مثيل – 2- هكسانول



2،2 – ثنائي مثيل – 1 – بيوتانول

ملاحظة : عند تسمية المركب تتقدم الهالوجينات على مجاميع الالكيل في التسمية

تمرين 7 – 7 : اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية

CH_3 | $CH_3 - C - OH$ | CH_3 2 – مثيل – 2 – بروبانول	CH_3 4 3 2 | 1 $CH_3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}OH$ | Cl 3 - كلورو- 2 - مثيل – 1- بيوتانول	$CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ | CH_3 3 – مثيل – 1 – بيوتانول
CH_3 | $CH_3\text{-} C\text{-}CH_2 \text{-} CH_2\text{-}OH$ | CH_3 3 ، 3 – ثنائي مثيل – 1 – بيوتانول	OH | $CH_3\ CH\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ | CH_3 3 – مثيل – 2 – بنتانول	$CH_3 - CH\text{-} CH_3$ | OH 2 – بروبانول

مثال 7- 4: ما هي الصيغ البنائية المحتملة للكحولات ذوات الكتلة المولية 74 g/ mole علما ان الكتل الذرية لكل من O = 16 ، H = 1 ، C = 12 ؟

الحل :

نجد عدد ذرات كربون الكحول باستخدام القانون العام للكحولات

$$C_nH_{2n+2}O = 74$$

$$12n + 2n + 2 + 16 = 74$$

$$14n = 74 - 18$$

$$n = 4$$

اذن الصيغة الجزيئية للكحول هي $C_4H_{10}O$ وهناك اربع صيغ محتملة وهي كما موضحه ادناه :

$CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}OH$ | CH_3 2- مثيل - 1- بروبانول	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_3$ | OH 2- بيوتانول	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ 1- بيوتانول ——— CH_3 | $CH_3 - C\text{-} CH_3$ | OH 2 – مثيل – 2 – بروبانول



تمرين 7 – 8 اكتب الصيغ المحتملة لخمس متجانسات للكحولات ذوات الكتل المولية = 88 g

الحل

$C_nH_{2n+2}O = 88 \Rightarrow 12n + 2n + 2 + 16 = 88 \Rightarrow 14n = 70 \Rightarrow n = 5$

اذن الكحول هو $C_5H_{12}O$ والصيغ المحتملة لها هي .

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ 1 – بنتانول	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - CH_3$ 2 - بنتانول
$CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$ 3 - بنتانول	$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - OH$ 2 - مثيل – 1 - بيوتانول
$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2 - OH$ 3 – مثيل – 1 – بيوتانول	$CH_3 - CH(CH_3) - CH(OH) - CH_3$ 3 – مثيل – 2 – بيوتانول
$CH_3 - CH_2 - C(CH_3)(OH) - CH_3$ 2 – مثيل – 2 – بيوتانول	$CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_2 - OH$ 2 ، 2 – ثنائي مثيل – 1 – بروبانول

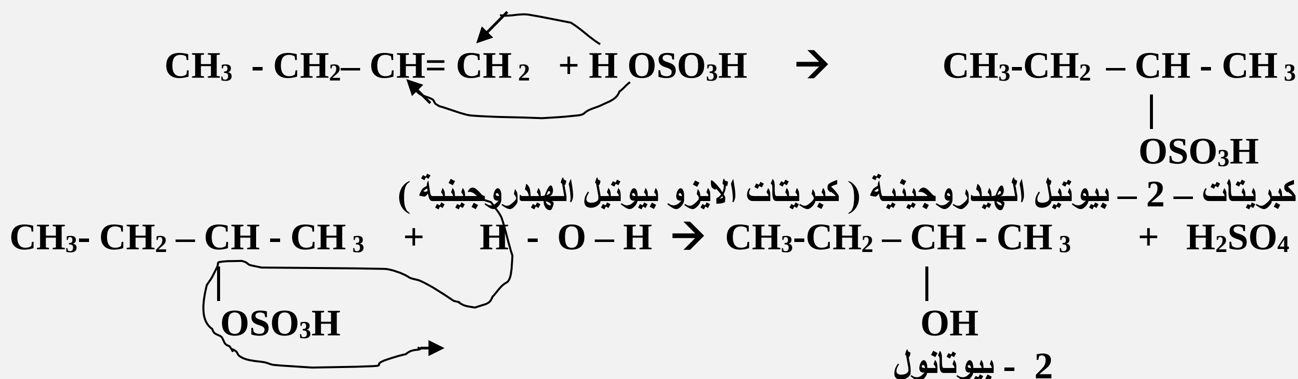
تحضير الكحولات

اولا / اضافة جزيئة ماء الى الالكين بوجود حامض الكبريتيك المركز الساخن كعامل مساعد (تعتبر الطريقة التجارية العامة لتحضير الكحولات)

1 - في بداية التفاعل يتفاعل الحامض مع الالكين ليكون كبريتات الالكيل الهيدروجينية (الاضافة حسب ماركوفينوكوف)

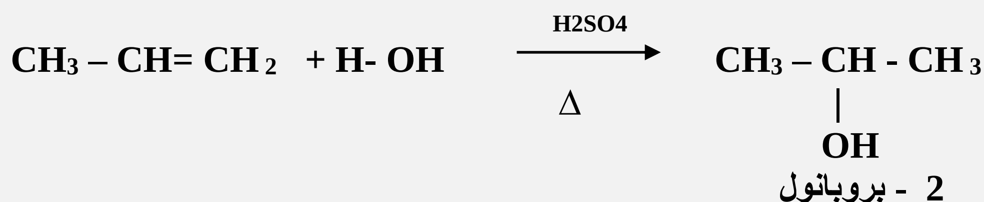
2 – تتحلل كبريتات الالكيل الهيدروجينية مائيا لتعطي كحول واعادة تكوين الحامض

سؤال /(للاطلاع) اكتب ميكانيكية اضافة جزيئة ماء الى 1 - بيوتين بوجود حامض الكبريتيك المركز الساخن

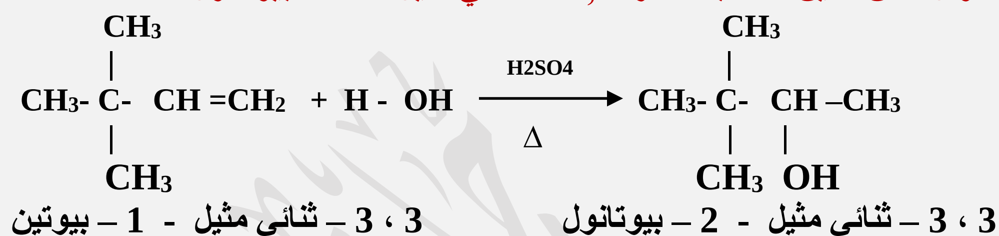


علل/ تتحلل كبريتات الالكيل الهدروجينية مائيا ..
ج / لان مجموعة OH اكثر قاعدية واكثر تركيزا من الكبريتات الهيدروجينية لذلك تستطيع ان تحل محلها وتعطي الكحول المقابل .

سؤال / من البروبين حضر 2 – بروبانول



سؤال / من الكين مناسب حضر 3 , 3 – ثنائي مثيل - 2 – بيوتانول

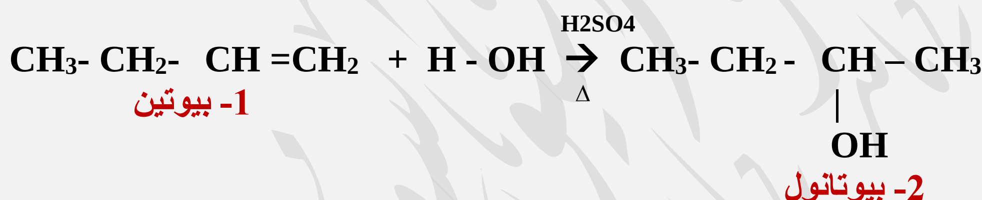


يمكنك اتباع طريقة لاختيار الالكين المناسب بان تكتب صيغة الكحول المطلوب ثم تحذف OH منه وذرة H من ذرة الكربون المجاورة حسب قاعدة ستيفيز ثم تكتب اصرة مزدوجة

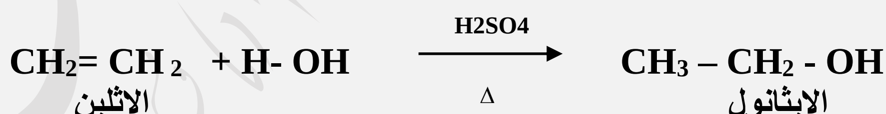
تمرين 7-9 : حضر.

أ : 2- بيوتانول من 1- بيوتين

الجواب :

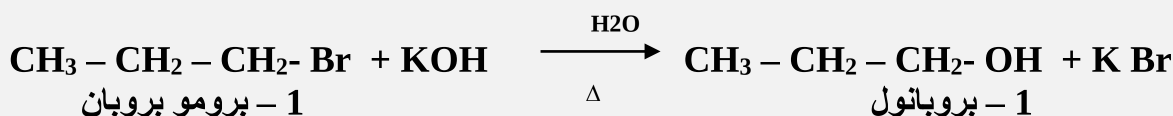


ب : الايثانول من الاثلين



ثانيا/ معاملة هاليد الالكيل مع محلول مائي من قاعدة قوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم

سؤال / من هاليد الكيل مناسب حضر 1 – بروبانول



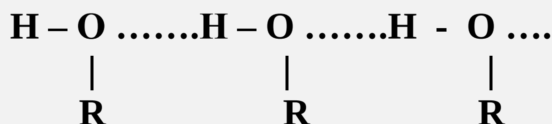
سؤال / استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية A, B, C علما ان A مركب عضوي يحتوي على ذرتي كربون



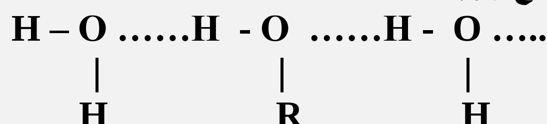
الجواب / A) $CH_2=CH_2$, B) CH_3-CH_2-Br , C) $CH_3-CH_2 OH$

الخواص الفيزيائية للكحولات

1 – درجات غليان الكحولات عالية جدا نسبة الى الالكانات المقابلة لها ويعود السبب الى قابلية الكحولات على تكوين اواصر هدروجينية بينية بين جزيئاتها



2 – تمتزج الكحولات الثلاث الاولى بشكل تام مع الماء بسبب قابلية جزيئاتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء



علل / تغلي الكحولات بدرجة أعلى من تلك التي تغلي بها الهيدروكربونات ذات الوزن ألجزيئي المماثل .
ج / وذلك بسبب وجود أواصر هيدروجينية رابطة بين جزيئات الكحول وانعدامها في الهيدروكربونات .

علل / تتناقص قابلية ذوبان الكحولات في الماء مع ازدياد وزنها ألجزيئي .علل
ج / وذلك بسبب ازدياد كبر حجم مجموعة الالكيل فيزداد تنافرها مع جزيئات الماء وبالتالي يقل امتزاجها في الماء إلى أن تصبح عديمة الذوبان .

علل / كحولا المثيل و الاثيل شديدا الذوبان في الماء بينما كحولي البنتيل و الهكسيل لا يذوبان في الماء .
الجواب/ بسبب صغر الوزن الجزيئي لكل من كحولي المثيل والاثيل وقابليتهما على تكوين أواصرهيدروجينية مع الماء . أما كحولي البنتيل و الهكسيل فسبب كبر حجم مجموعة الالكيل لكل منهما الأمر الذي يؤدي إلى تنافرهما مع جزيئات الماء .

الخواص الكيميائية للكحولات

الكحولات مركبات فعالة تتفاعل مع المركبات الايونية والقطبية

أ – تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم او البوتاسيوم مكونة كوكسيدات مع تحرير غاز الهيدروجين

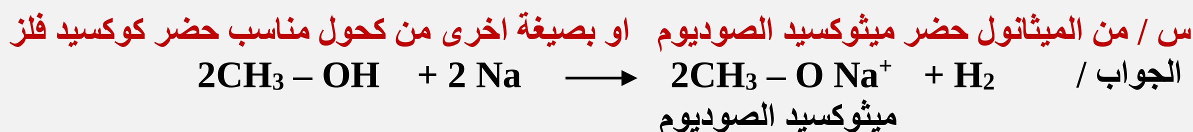
س / اكتب بصيغ بنائية تفاعل فلز الصوديوم مع الايثانول


الجواب /

$$2CH_3 – CH_2 – OH \quad + 2\,Na \longrightarrow 2CH_3 – CH_2 – O\,Na^+ \quad + H_2$$

ايثوكسيد الصوديوم

س / من الميثانول حضر ميثوكسيد الصوديوم او بصيغة اخرى من كحول مناسب حضر كوكسيد فلز


الجواب /

$$2CH_3 – OH \quad + 2\,Na \longrightarrow 2CH_3 – O\,Na^+ \quad + H_2$$

ميثوكسيد الصوديوم

ملاحظات :

- لا تصنف مجموعة OH الكحولية ضمن القواعد القوية لانها لا تتأين لتعطي ايون الهيدروكسيد .
- ان مجموعة OH اكثر قاعدية واكثر تركيزا من الكبريتات الهيدروجينية لذلك تستطيع ان تحل محلها وتعطي الكحول المقابل.

مجموعة الكوكسي (- RO)

وهي مجموعة تتكون من مجموعة الكيل R مرتبطة بذرة اوكسجين مثل $CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}$, CH_3O -

تسمية الكوكسيدات :

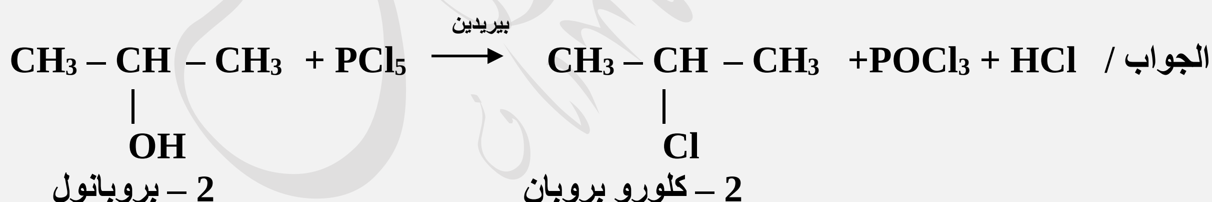
1 - اسم المقطع الذي يمثل عدد ذرات الكربون + (و كسي)
2- اذا كانت مجموعة الالكيل تتكون من سلسلة طويلة نرقم السلسلة من الطرف الاقرب لذرة الاوكسجين بحيث تاخذ ذرة الاوكسجين اصغر رقم وتحدد اسماء الفروع وموقعها على السلسلة
3- عند ارتباط مجموعة الكوكسي بذرة فلز يضاف المقطع (يد) الى نهاية الكوكسي

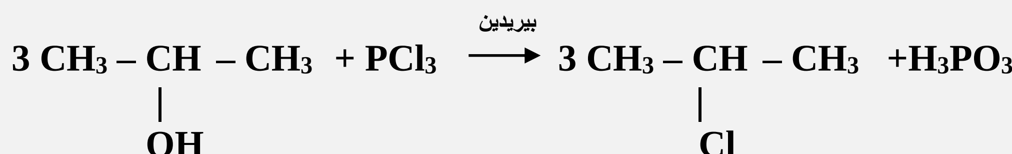
امثلة

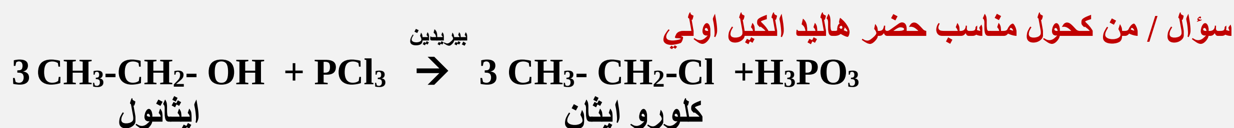
CH_3O ميثوكسي	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}$ ايثوكسي	$CH_3\text{-}CH_2\text{ - }CH_2\text{-}O\text{-}$ بروبوكسي
$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{ - O -}$ 2 – بروبوكسي	$CH_3 – CH(CH_3) –CH_2 – O\text{-}$ 2- مثيل بروبوكسي	$CH_3 – CH(CH_2\text{-}CH_3) –O –$ 2- بيوتوكسي
$CH_3\text{ - }C(CH_3)_2\text{ - O -}$ 2- مثيل – 2 – بروبوكسي	$CH_3O^- Na^+$ ميثوكسيد الصوديوم	$CH_3 – CH(CH_2\text{-}CH_3) –O^-Na^+$ 2- بيوتوكسيد الصديوم

ب : تتفاعل مع ثلاثي كلوريد الفسفور وخماسي كلوريد الفسفور لتكوين هاليدات الالكيل

س / عبر بصيغ بنائية عن تفاعل 2 – بروبانول مع ثلاثي كلوريد الفسفور مرة ومع خماسي كلوريد الفسفور
يمكن صياغة السؤال بطريقة اخرى / حضر 2 – كلورو بروبان (هاليد الكيل ثانوي) من كحول مناسب

الجواب /




سؤال / من كحول مناسب حضر هاليد الكيل اولي


سؤال / من كحول مناسب حضر 2 – برومو- 2 – مثيل بروبان (هاليد الكيل ثالثي)

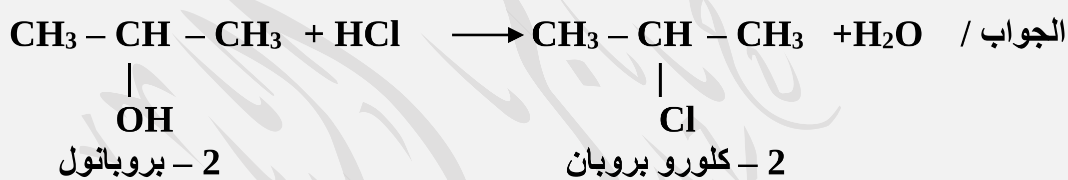


جـ : تتفاعل الكحولات مع هاليد الهيدروجين لتكوين هاليد الالكيل

تتوقف سرعة التفاعل على نوعية كل من الكحول وهاليدالالكيل حيث أن
الكحول الاولي 1° > الكحول الثانوي 2° > الكحول الثالثي 3° وأن $HCl > HBr > HI$

ان تفاعل الكحول الاولي مع هاليد الهيدروجين يحتاج الى درجات حرارة عالية فهو لا يتفاعل عند درجة حرارة الغرفة .

س / اكتب بصيغ بنائية معاملة هاليد هيدروجين مع كحول ثانوي

الجواب /


س / اكتب بصيغ بنائية معاملة هاليد هيدروجين مع كحول ثالثي

الجواب /


سؤال / ما هو كاشف لوكاس ولأي غرض يستخدم ؟

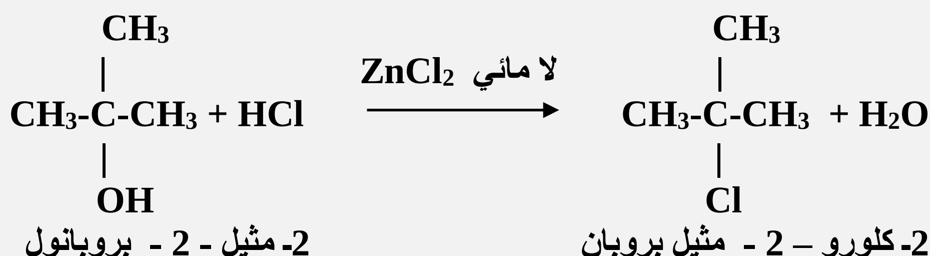
كاشف لوكاس :

هو مزيج من حامض الهيدروكلوريك المركز وكلوريد الخارصين اللامائي ويستعمل للتمييز بين الكحولات الاولية والثانوية والثالثية فالاولية لا تتفاعل مع الكاشف في درجة حرارة الغرفة بينما الثانوية تتفاعل حيث تظهر عكرة في المحلول بعد مرور (2 – 5) دقائق نتيجة لتكوين هاليد الالكيل اما الثالثية فتتفاعل مباشرة فتظهر عكرة في المحلول نتيجة تكون هاليد الالكيل .

سؤال / كيف تميز بين 1 – بروبانول و 2- بروبانول و 2 – مثيل 2- بروبانول

الجواب /

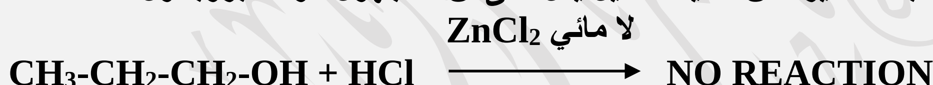
نعامل الكحول المجهول مع كاشف لوكاس فعند ظهور طبقة متميزة مباشرة من هاليد الالكيل فيدل ذلك على أن المجهول هو 2- مثيل - 2 - بروبانول



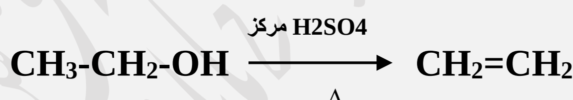
و عند ظهور طبقة متميزة من هاليد الالكيل بعد مرور (2 - 5) دقائق فيدل على أن المجهول 2 - بروبانول .



أما عند عدم ظهور طبقة متميزة من هاليد الالكيل يدل على أن المجهول هو 1- بروبانول .

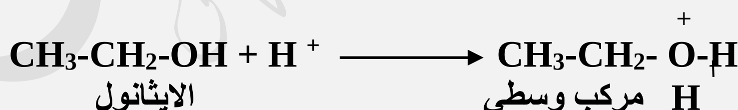


د : نزع جزيئة الماء من الكحولات لتكوين الالكينات

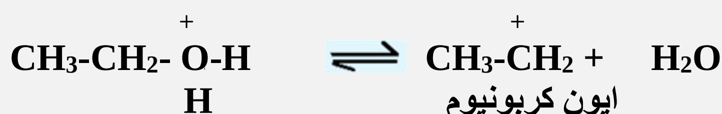


عند مزج حامض الكبريتيك المركز مع الكحول وتسخينه إلى $170\ C^o$ يتحرر الالكين وحسب الخطوات الاتية

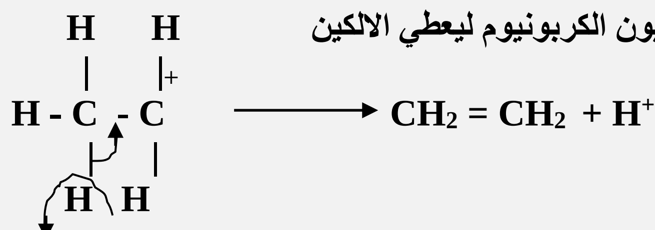
1- اضافة بروتون الى جزيء الكحول



2- نزع جزيئة ماء من المركب الوسطي ليعطي ايون الكربونيوم الاكثر استقرارا

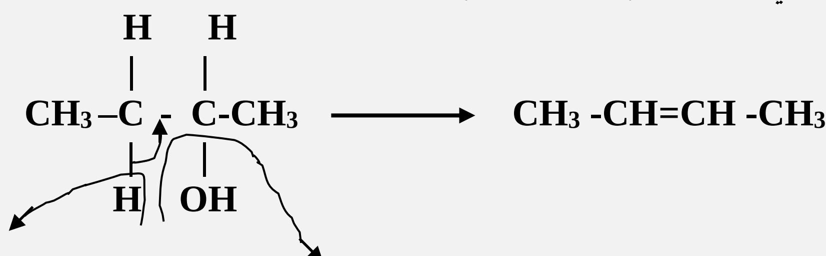


3- فقدان بروتون من ايون الكربونيوم ليعطي الالكين



تمرين 7 -10 / عند سحب جزئ ماء من 2 – بيوتانول يكون الناتج 2 – بيوتين وليس 1 – بيوتين

الجواب / وذلك لان لايون الموجب H^+ يُسحب من ذرة الكربون الحاملة اقل عدد من ذرات الهيدروجين المجاورة لذرة الكربون التي تُسحب منها مجموعة الهيدروكسيل حسب قاعدة ستيزيف .

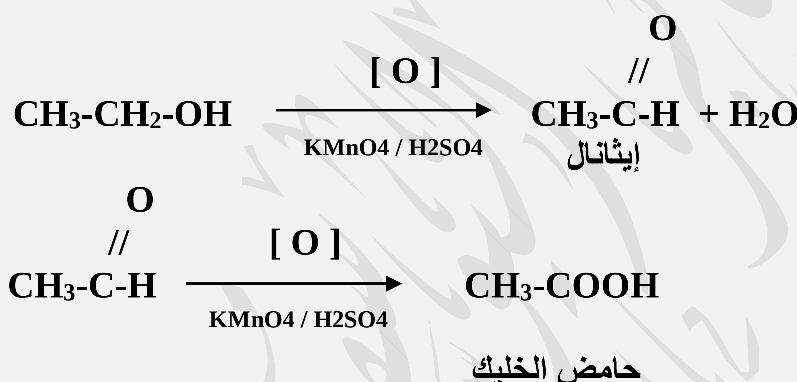


هـ : أكسدة الكحــولات

وفيها يتم انتزاع ذرتي هيدروجين من الكحول , واحدة من مجموعة OH- و الأخرى من ذرة الكربون الحاملة لمجموعة OH– . وذلك بواسطة إضافة أحد العوامل المؤكسدة مثل محلول محمض من برمنكنات البوتاسيوم أو محلول محمض من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ أو ثنائي كرومات الصوديوم $Na_2Cr_2O_7$ ويعتبر هذا التفاعل كطريقة اخرى للتمييز بين الكحولات .

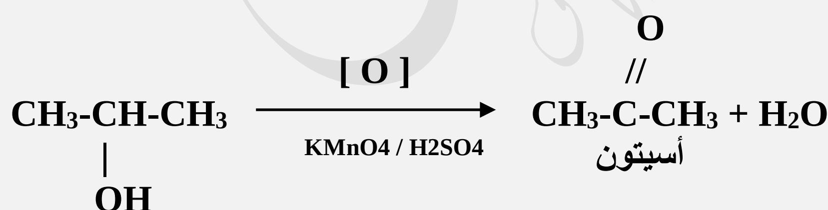
أ ـ يتأكسد الكحول الأولي إلى ألديهايد أولا ثم إلى حامض كربوكسيلي ثانيا اذا كانت الاكسدة تامة

مثال : اكتب ناتج الاكسدة التامة للايثانول

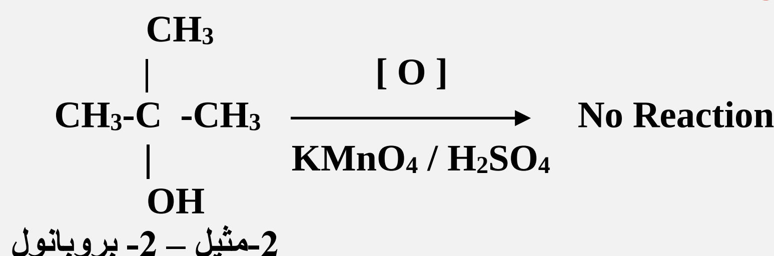


ب ـ يتأكسد الكحول الثانوي إلى كيتون ويتوقف التفاعل عند هذا الحد

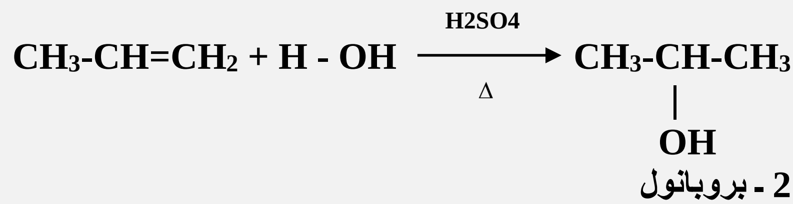
مثال / اكتب بصيغ تركيبية أكسدة 2- بروبانول

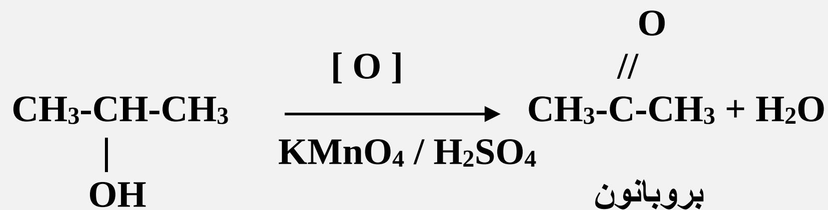


جـ ـ أما الكحول الثالثي فلا يتأكسد بسبب استقراريته لان ذرة الكربون الحاملة لمجموعة OH الكحولية خالية من ذرة الهيدروجين



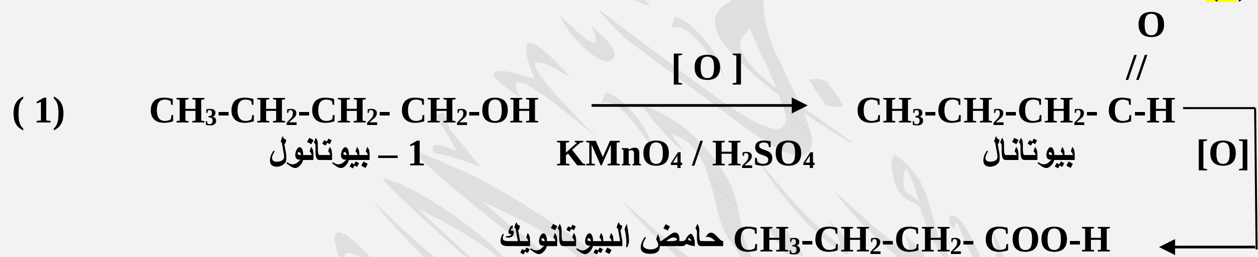
سؤال / عبر بصيغ تركيبية عن إضافة جزيئة مـاء إلى البروبين ثم أكسدة الناتج .



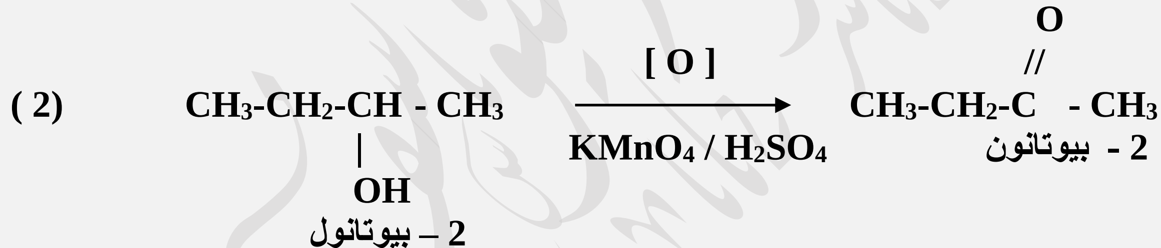


تمرين 7 – 11 / ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية

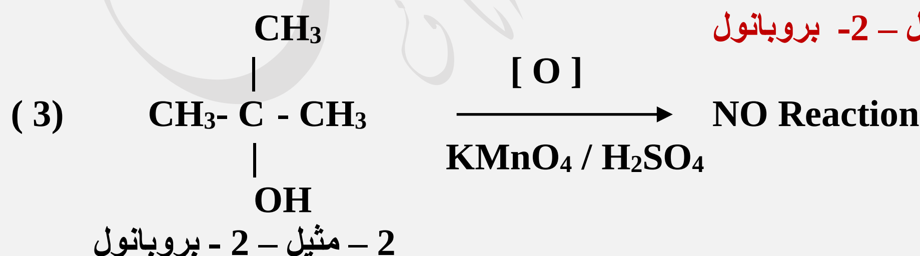
(1) 1 – بيوتانول



(2) 2 – بيوتانول



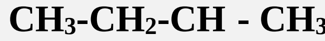
(3) 2 – مثيل – 2- بروبانول

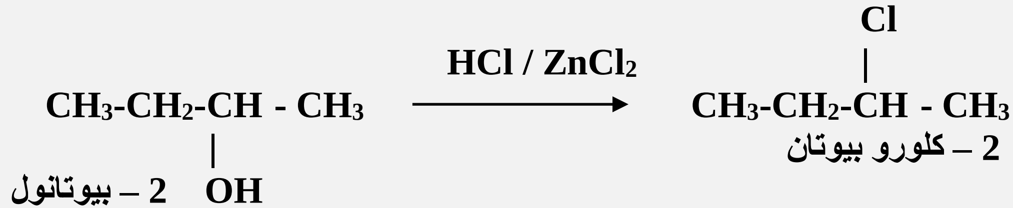


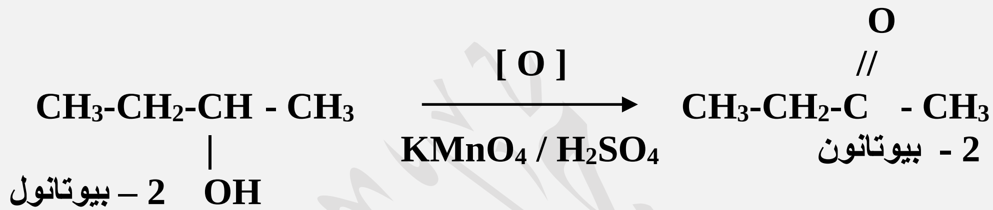
تمرين 7 -12 /مركب عضوي يحتوي على اربع ذرات كربون يستجيب لكاشف لوكاس وعند اكسدته يعطي كيتون اكتب التفاعلات اعلاه وما صيغته البنائية ؟

الحل

بما ان المركب يستجيب لكاشف لوكس وعند اكسدته يعطي كيتون اذن المركب هو كحول ثانوي يحتوي على اربع ذرات كربون وصيغته البنائية هي



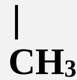



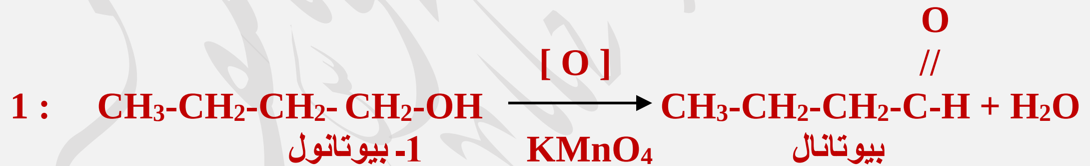


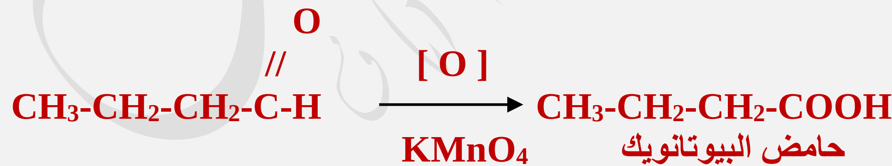
سؤال / مركب عضوي صيغته $C_4H_{10}O$ يتفاعل مع فلز الصوديوم ويحرر غاز H_2 ولكنه لايستجيب لكاشف لوكاس تتأكسد هذه المادة بمحلول $KMnO_4$ إلى ألديهايد أولا ثم إلى حامض كربوكسيلي . أكتب بالصيغ التركيبية أكسدة هذه المادة مع التسمية .

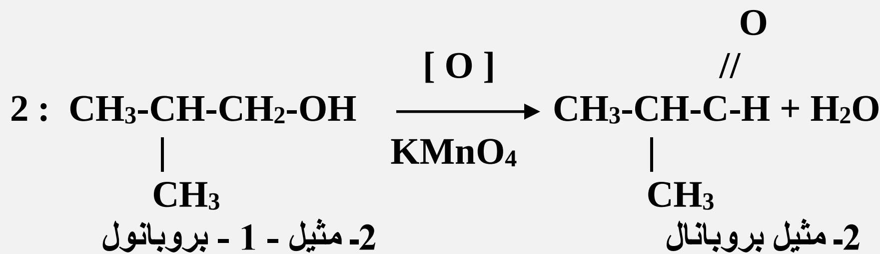
الجواب / يظهر من الصيغة أنها تخضع للقانون $C_nH_{2n+2}O$ فهي إما كحول أو إيثر ولكونها تتفاعل مع فلز الصوديوم فهي كحول ولان هذا الكحول لايستجيب لكاشف لوكاس فهو كحول أولي وتكون صيغته البنائية

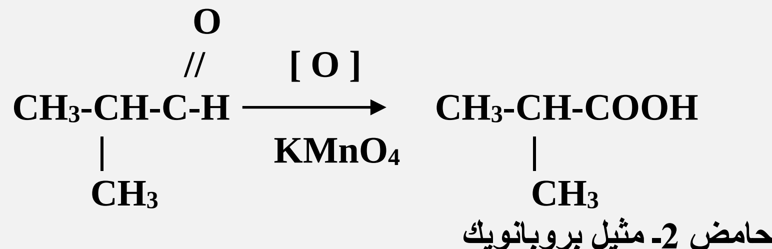
إما 1- بيوتانول $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ أو 2- مثيل - 1- بروبانول $CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}OH$











خلاصة في تفاعلات الكحولات

اولا : تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم اوالبوتاسيوم مكونة كوكسيدات مع تحرير H_2

س / اكتب بصيغ بنائية تفاعل فلز الصوديوم مع الايثانول



الجواب / $2CH_3-CH_2-OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3-CH_2-O^-Na^+ + H_2$

ايثوكسيد الصوديوم

س / من الميثانول حضر ميثوكسيد الصوديوم او بصيغة اخرى من كحول مناسب حضر كوكسيد فلز

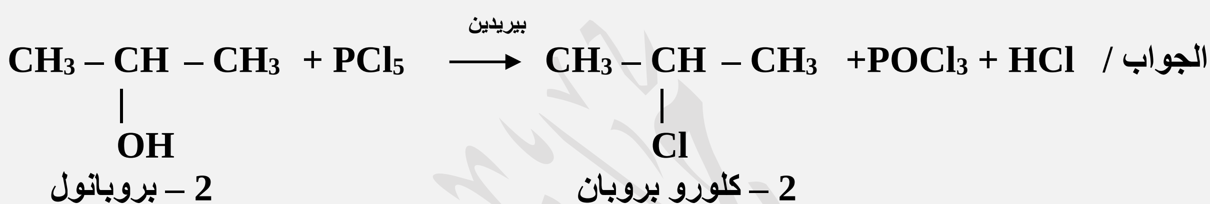


الجواب / $2CH_3-OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3-O^-Na^+ + H_2$

ميثوكسيد الصوديوم

ثانيا : تتفاعل مع ثلاثي كلوريد الفسفور وخماسي كلوريد الفسفور لتكوين هاليدات الالكيل

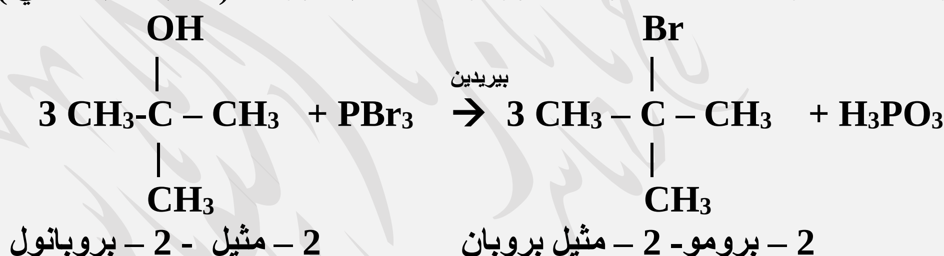
س / عبر بصيغ بنائية عن تفاعل 2 – بروبانول مع ثلاثي كلوريد الفسفور مرة ومع خماسي كلوريد الفسفور



الجواب / $CH_3-CH(OH)-CH_3 + PCl_5 \xrightarrow{\text{بيريدين}} CH_3-CH(Cl)-CH_3 + POCl_3 + HCl$

2 – بروبانول ← 2 – كلورو بروبان

سؤال / من كحول مناسب حضر 2 – برومو- 2 – مثيل بروبان (هاليد الكيل ثالثي)

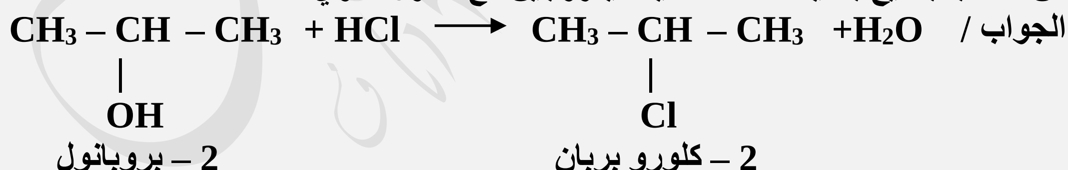


$3CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3 + PBr_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} 3CH_3-C(Br)(CH_3)-CH_3 + H_3PO_3$

2 – مثيل - 2 – بروبانول ← 2 – برومو- 2 – مثيل بروبان

ثالثا : تتفاعل الكحولات مع هاليد الهيدروجين لتكوين هاليد الالكيل

س / اكتب بصيغ بنائية معاملة هاليد هيدروجين مع كحول ثانوي



الجواب / $CH_3-CH(OH)-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3-CH(Cl)-CH_3 + H_2O$

2 – بروبانول ← 2 – كلورو بربان

رابعا : نزع جزيئة الماء من الكحولات لتكوين الالكينات

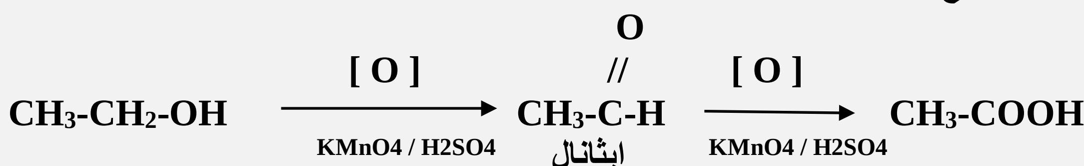


$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4 \text{ مركز}} CH_2=CH_2$$

خامسا: أكسدة الكحـــولات

أ ـ يتأكسد الكحول الأولي إلى ألديهايد أولا ثم إلى حامض كربوكسيلي ثانيا اذا كانت الاكسدة تامة .

سؤال : اكتب نواتج الاكسدة التامة للايثانول

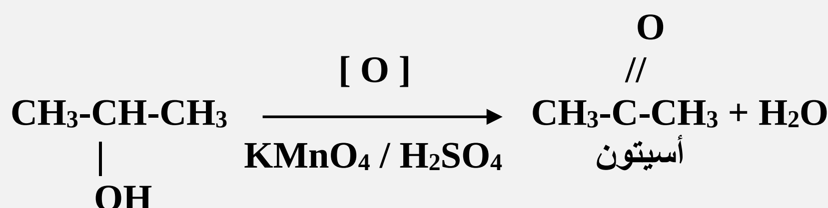


$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[KMnO_4 / H_2SO_4]{[O]} CH_3-C(=O)-H \xrightarrow[KMnO_4 / H_2SO_4]{[O]} CH_3-COOH$$

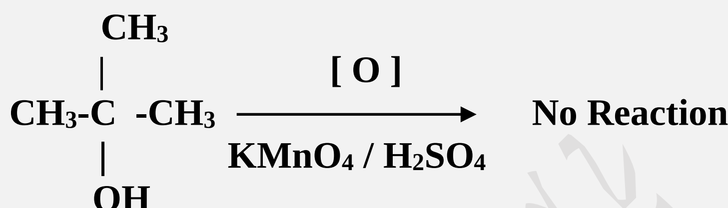
إيثانال

ب ـ يتأكسد الكحول الثانوي إلى كيتون ويتوقف التفاعل عند هذا الحد

سؤال/ اكتب بصيغ تركيبية أكسدة 2- بروبانول



ج ـ أما الكحول الثالثي فلا يتأكسد بسبب استقراريته لان ذرة الكربون الحاملة لمجموعة OH الكحولية خالية من ذرة الهيدروجين



سادسا – تتفاعل مع الحوامض الكربوكسيلية لتنتج الاسترات

سؤال / مبتدأ من الايثانول حضر اثيل بروبانوات

مصدره الحامض الكربوكسيلي

مصدره الكحول



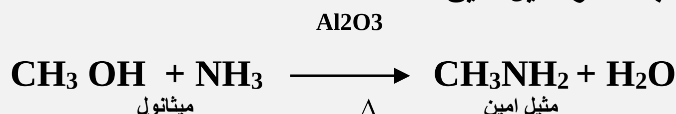
سابعا : تتفاعل مع كلوريد الاستيل لتنتج استرات

سؤال \ من الميثانول حضر مثيل ايثانوات



ثامنا : تتفاعل مع الامونيا لتنتج الامينات:

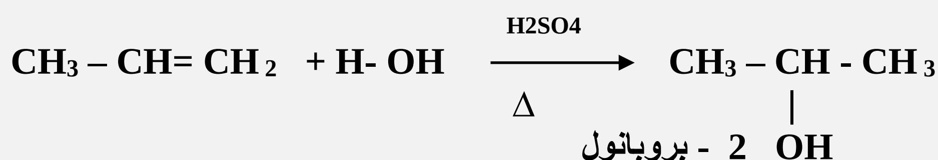
سؤال : من كحول مناسب حضر مثيل امين



خلاصة طرق تحضير الكحولات

اولا/ اضافة جزيئة ماء الى الالكين بوجود حامض الكبريتيك المركز الساخن كعامل مساعد

سؤال / من البروبين حضر 2 – بروبانول

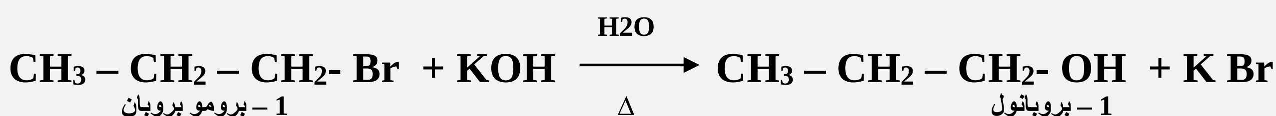


$$CH_3-CH=CH_2 + H-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

2 - بروبانول

ثانيا/ معاملة هاليد الالكيل مع محلول مائي من قاعدة قوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم

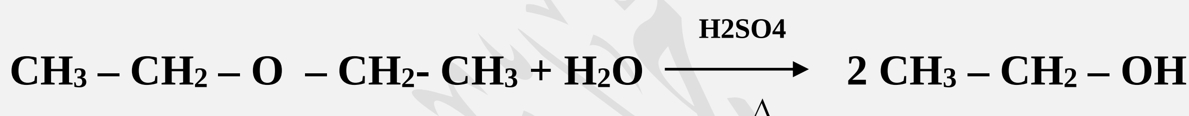
سؤال / من هاليد الكيل مناسب حضر 1 – بروبانول



$$CH_3-CH_2-CH_2-Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-CH_2-CH_2-OH + KBr$$

1 – برومو بروبان   1 – بروبانول

ثالثا – تتفاعل الايثرات المتناظرة مع حامض الكبريتيك المخفف بالتسخين لتعطي الكحولات



$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2\,CH_3-CH_2-OH$$

رابعا – تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الكحولات بمعاملتها مع H_2 بوجود النيكل او البلاتين لتعطي الاولى الكحولات الاولية وتعطي الكيتونات الكحولات الثانوية.

أمثلة :

1- اختزال (هدرجة) الميثانال



$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-OH$$

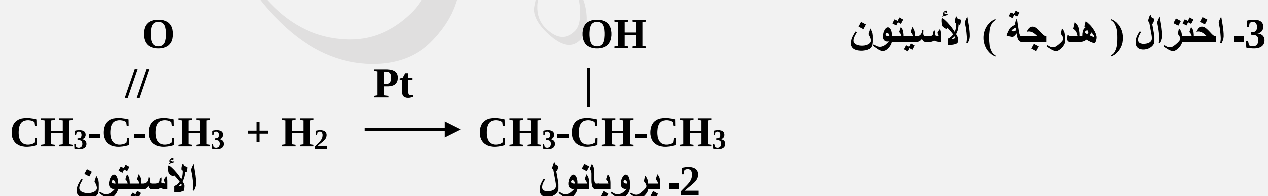
2- هدرجة البروبانال



$$CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

بروبانال   1 – بروبانول

3- اختزال (هدرجة) الأسيتون



$$CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

الأسيتون   2- بروبانول

خامسا : – اختزال الحوامض الكربوكسيلية

تختزل الحوامض الكربوكسيلية بعوامل مختزلة مثل هيدريد الليثيوم الالمنيوم $LiAlH_4$ لتعطي كحولات اولية

سؤال / من حامض كربوكسيلي مناسب حضر بربانول



$$CH_3-CH_2-COOH \xrightarrow[\text{ايثر}]{LiAlH_4} CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

4-7: الإيثـــــــــرات R/-O-R

هي مركبات عضوية تنتج من ارتباط ذرة أوكسجين بمجموعتي الكيل بآصرتين تساهميتين مفردتين . يمكن اعتبارهما كمشتقات للماء .. صيغتها العامة $C_nH_{2n+2}O$

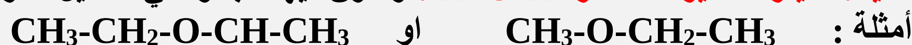
أنواع الايثرات

أولا : الايثرات المتناظرة R-O-R : وتكون فيها مجموعتي الالكيل المرتبطة بذرة الأوكسجين متشابهتين.

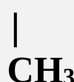


أمثلة : CH_3- O - CH_3 او CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3

ثانيا : الايثرات غير المتناظرة R/-O-R : وتكون فيها مجموعتي الالكيل المرتبطة بذرة الأوكسجين مختلفتين



أمثلة : CH_3-O-CH_2-CH_3 او CH_3-CH_2-O-CH-CH_3



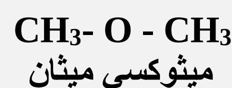
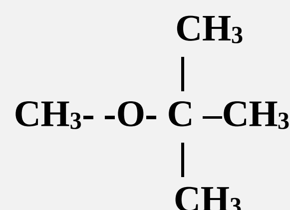
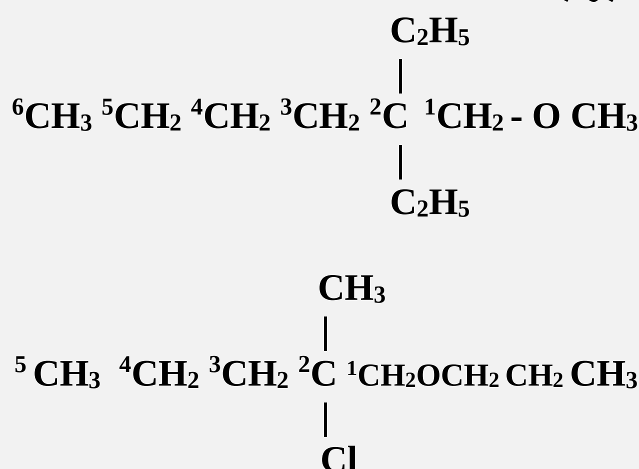
|

CH_3

تسمية الايثرات

1- نختار أطول سلسلة من مجموعتي الالكيل المرتبطتان بذرتي الاوكسجين ونعتبرها السلسلة الام .
2- ترقيم السلسلة الام من الطرف الاقرب لذرة الكربون المرتبطة بذرة الاوكسجين .
3- نعتبر الفرع RO المتصل بالسلسلة الام تفرعا وياخذ اسم الكوكسي حسب نوع مجموعة الالكيل .
4 - نكتب موقع واسم التفرعات الاخرى ان وجدت وعلى الصورة الاتية :
رقم التفرع – اسم التفرع – رقم الكربون المتصل بـ RO – اسم الكوكسي RO + اسم الالكان وفق اطول سلسلة .

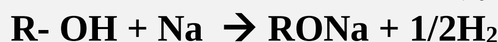
CH_3-O-CH_2-CH_3 ميثوكسي ايثان	CH_3-CH_2-O-CH-CH_3 | 2 – ايثوكسي بروبان CH_3	CH_3- O - CH_3 ميثوكسي ميثان
CH_3CH_2-O-CH_2-CH_2- Cl 2- كلورو ايثوكسي ايثان	CH_3-O-CH -CH_2- Cl | 2 3 1 CH_3 3- كلورو – 2 – ميثوكسي بروبان	

تمرين 7- 13 (أ) اكتب الاسم النظامي لكل من الجواب :  CH_3- O - CH_3 ميثوكسي ميثان  CH_3 | CH_3- -O- C –CH_3 | CH_3 2 – مثيل – 2 - ميثوكسي بروبان	**تمرين 7- 13 (ب) اكتب الصيغة البنائية لكل من** 2 , 2 – ثنائي اثيل ميثوكسي هكسان 2 – كلورو - 2 – مثيل بروبوكسي بنتان الجواب  C_2H_5 | $^6CH_3$ $^5CH_2$ $^4CH_2$ $^3CH_2$ ^2C $^1CH_2$ - O CH_3 | C_2H_5 CH_3 | ^{5} CH_3 $^4CH_2$ $^3CH_2$ ^2C $^1CH_2OCH_2$ CH_2 CH_3 | Cl

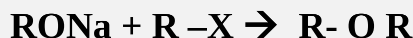
تحضير الايثرات

طريقة وليمسون

تتم بمفاعلة فلز الصوديوم مع كحول مناسب لتكوين كوكسيد الصوديوم المناسب بعد ذلك يتم معاملة الكوكسيد مع هاليد الكيل مناسب ليعطي الايثر المطلوب .



$$R\text{-}OH + Na \rightarrow RONa + 1/2H_2$$



$$RONa + R\text{–}X \rightarrow R\text{-}O\,R$$

ملاحظة :

(1) : يستخدم هاليد الكيل اولي لان استخدام هاليد الكيل ثانوي او ثالثي يؤدي الى تكوين مركبات اخرى غير مرغوب فيها.

(2) لتحضير ايثر : اذا اعطى هاليد الكيل نعامله مع كوكسيد الصوديوم اما اذا اعطى كحول فنبدأ أولا بتحويل الكحول الى كوكسيد ومن ثم نعامله مع هاليد الكيل مناسب .

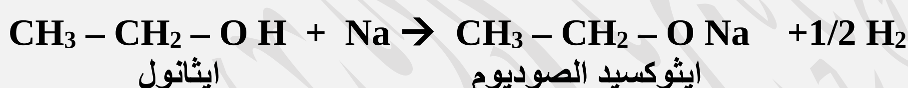
تمرين 7-14

1) اكتب معادلة تحضير ايثوكسي بيوتان من الايثانول

الجواب

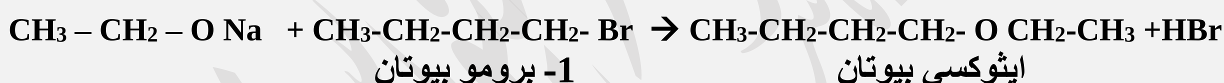
المركب المطلوب هو $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2$- $O\,CH_2\text{-}CH_3$ من الكحول $CH_3\text{-}CH_2OH$

مصدره الكحول بعد تحويله الى كوكسيد ← $O\,CH_2\text{-}CH_3$ ، مصدره هاليد الكيل ← $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2$



$$CH_3 – CH_2 – O\,H + Na \rightarrow CH_3 – CH_2 – O\,Na + 1/2\,H_2$$

ايثانول ايثوكسيد الصوديوم

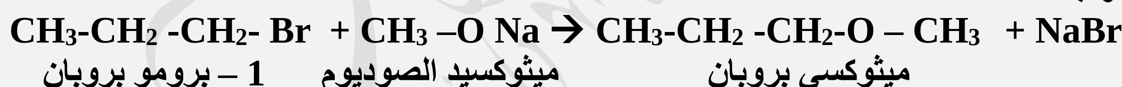


$$CH_3 – CH_2 – O\,Na + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{- }Br \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{- }O\,CH_2\text{-}CH_3 + HBr$$

1- برومو بيوتان ايثوكسي بيوتان

2) اكتب نواتج التفاعل الاتي $CH_3\text{-}CH_2\text{ -}CH_2\text{- }Br + CH_3 –O\,Na$

الجواب



$$CH_3\text{-}CH_2\text{ -}CH_2\text{- }Br + CH_3 –O\,Na \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{ -}CH_2\text{-}O – CH_3 + NaBr$$

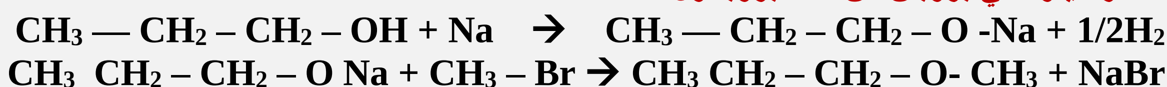
1 – برومو بروبان ميثوكسيد الصوديوم ميثوكسي بروبان

سؤال : حضر ايثوكسي ايثان من كوكسيد فلز مناسب



$$CH_3 – CH_2 – O\,Na + CH_3 – CH_2\text{- }Br \rightarrow CH_3 – CH_2 – O – CH_2\text{- }CH_3 + NaBr$$

سؤال : حضر ميثوكسي بروبان من 1 – بروبانول



$$CH_3 — CH_2 – CH_2 – OH + Na \rightarrow CH_3 — CH_2 – CH_2 – O\text{ -}Na + 1/2H_2$$

$$CH_3\ CH_2 – CH_2 – O\,Na + CH_3 – Br \rightarrow CH_3\,CH_2 – CH_2 – O\text{- }CH_3 + NaBr$$

الخواص الفيزيائية للايثرات

1- ميثوكسي ميثان وايثوكسي ايثان غازات .
2 – معظم الايثرات مواد متطايرة بدرجة الحرارة الاعتيادية كونها تمتلك درجات غليان واطئة .
3 – درجة غليانها اوطأ من درجة غليان الكحولات المناظرة لها وذلك بسبب عدم قدرة الايثرات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها .
4 – قليلة الذوبان في الماء بسبب عدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء اما الايثرات ذات المجاميع الالكيلية الصغيرة فتكون ذائبة في الماء .

الخواص الكيميائية للايثرات

1 - مركبات مستقرة الى حد ما فهي لا تتفاعل مع القواعد ولا مع العوامل المؤكسدة او المختزلة ولا مع الفلزات الفعالة .

2 – تتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز او حامض الهيدروكلوريك المركز البارد فتعطي املاح الاوكسونيوم حيث تهب الايثرات زوج الكتروني الى ايون الهيدروجين لتكوين هذه الاملاح والتي تكون ذائبة في المحلول المحمض

$$CH_3 - CH_2 - O - CH_2\text{-}CH_3 + \underset{\text{بارد / مركز}}{H_2SO_4} \rightarrow [CH_3 - CH_2 - \overset{H}{\underset{+}{O}} - CH_2\text{-}CH_3]HSO_4^-$$

3 – تتفاعل مع حامض الكبريتيك المخفف بالتسخين لتعطي الكحولات

$$CH_3 - CH_2 - O - CH_2\text{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H2SO4} 2\ CH_3 - CH_2 - OH$$

سؤال : اكتب ناتج تفاعل $CH_3 - CH_2 - O - CH_3$ مع حامض الكبريتيك المخفف

الجواب

$$\underset{\text{ميثوكسي ايثان}}{CH_3 - CH_2 - O - CH_3} + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H2SO4} \underset{\text{ايثانول}}{CH_3 - CH_2 - OH} + \underset{\text{ميثانول}}{CH_3\text{-}OH}$$

تمرين 7-15 : كيف تميز بين ميثوكسي ميثان والايثان ؟

الجواب

عند معاملة ميثوكسي ميثان مع حامض الكبريتيك المخفف وبالتسخين يعطي كحول بينما لا يتفاعل الايثان .

$$CH_3 - O - CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H2SO4} 2\ CH_3 - OH$$

$$CH_3 - CH_3 + H_2O \xrightarrow{H2SO4} N.R$$

4 – تتفاعل مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5

س / اكتب بصيغ بنائية تفاعل ايثوكسي ميثان مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5

$$CH_3 - CH_2 - O - CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3\,CH_2 - Cl + CH_3 - Cl + POCl_3$$

س / من ايثر مناسب حضر كلورو ايثان

$$CH_3 - CH_2 - O - CH_2\text{-}CH_3 + PCl_5 \longrightarrow 2\ CH_3 - CH_2\,Cl + POCl_3$$

س/ للصيغة C_2H_6O صنفان مختلفان من المركبات العضوية أرسم الصيغة البنائية لكل منهما أيهما يغلي بدرجة أعلى ولماذا ؟

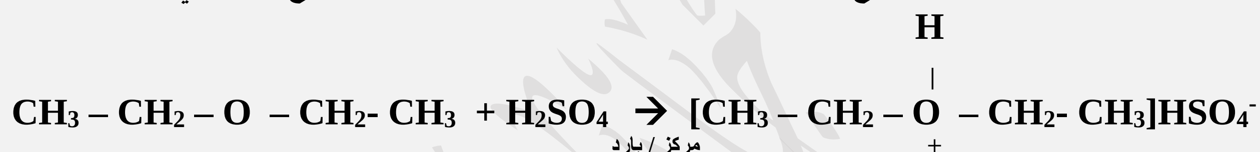
يظهر من الصيغة أنها تخضع للقانون $C_nH_{2n+2}O$ فهي إما ايثانول CH_3-CH_2-OH أو ميثوكسي ميثان CH_3-O-CH_3

ان درجة غليان الايثانول اعلى من درجة غليان ميثوكسي ميثان . وذلك بسبب عدم قدرة الايثرات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها بخلاف الكحولات التي لها قدرة على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها .

خلاصة تفاعلات الايثرات

اولا – تتفاعل مع حامض الكبريتيك المركزالبارد او الهيدروكلوريك المركز البارد فتعطي املاح الاوكسونيوم

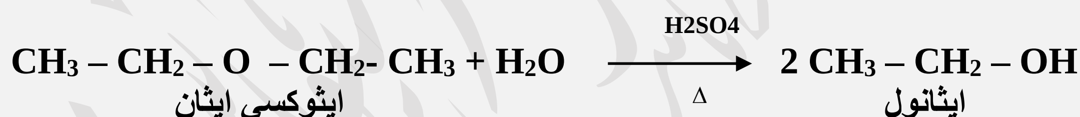
سؤال / اكتب معادلة كيميائية بصيغ بنائية تفاعل حامض الكبريتيك المركز البارد مع ايثوكسي ايثان



$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2SO_4 \xrightarrow[\text{مركز / بارد}]{} [CH_3-CH_2-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}-CH_2-CH_3]HSO_4^-$$

ثانيا – تتفاعل مع حامض الكبريتيك المخفف بالتسخين لتعطي الكحولات

سؤال / اكتب معادلة كيميائية بصيغ بنائية تفاعل حامض الكبريتيك المخفف الساخن مع ايثوكسي ايثان



$$\underset{\text{ايثوكسي ايثان}}{CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3} + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H2SO4} 2\ \underset{\text{ايثانول}}{CH_3-CH_2-OH}$$

ثالثا – تتفاعل مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5 نحصل على هاليد الالكيل

س / اكتب بصيغ بنائية تفاعل ايثوكسي ميثان مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5



$$CH_3-CH_2-O-CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2-Cl + CH_3-Cl + POCl_3$$

س / من ايثر مناسب حضر كلورو ايثان



$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + PCl_5 \longrightarrow 2\ CH_3-CH_2Cl + POCl_3$$

7-5: مركبات الكربونيل (الالديهايدات و الكيتونات)

هي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكربونيل $C=O$ والتي تمثل المجموعة العاملة فيها حيث أن التفاعلية لهذين الصنفين تعود إلى مجموعة الكربونيل . وصيغتها العامة $C_nH_{2n}O$

الالديهايدات :

وهي مركبات كربونيلية صيغتها العامة $C_nH_{2n}O$ حيث $n = 1$ فأكثرترتبط ذرة كربون مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين ومجموعة الكيل واحدة او ذرة هيدروجين اخرى

الكيتونات :

مركبات كربونيلية صيغتها العامة $C_nH_{2n}O$ حيث $n = 3$ فأكثر ترتبط ذرة كربون مجموعة الكربونيل بمجموعتي الكيل متشابهتين او مختلفتين .

تسمية الالديهايدات

اولا : اذا كان المركب لا يحمل تفرعات (اسم الالكان + آل)

ثانيا : اذا كان يحمل تفرعات : تاخذ ذرة كربون مجموعة الكربونيل رقم واحد دائما في ترقيم السلسلة الكربونية الام (رقم التفرع – اسم التفرع + اسم الالكان + آل)

امثلة

O // CH_3-CH_2-CH_2-C-H بيوتانال	CH_3 O | // CH_3-CH-C-H 2- مثيل بروبانال	Cl O | // CH_3- CH -CH_2-C-H 3 – كلورو بيوتانال

تسمية الكيتونات :

يتم ترقيم السلسلة الكربونية الام من اقرب طرف لمجموعة الكربونيل

اولا : اذا كان المركب لا يحمل تفرعات (رقم ذرة كربون مجموعة الكربونيل - اسم الالكان + ون)

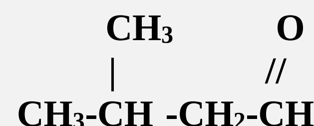
ثانيا : اذا كان يحمل تفرعات

رقم التفرع – اسم التفرع – رقم ذرة كربون مجموعة الكربونيل - اسم الالكان + ون

O // CH_3-CH_2-C-CH_3 2 - بيوتانون	CH_3 O | // $^1CH_3$-^2CH-^3C-$^4CH_2$-$^5CH_3$ 2 – مثيل - 3 – بنتانون	Cl O | // CH_3- CH -C-CH_2-CH_3 2 – كلورو- 3 - بنتانون

تمرين 7 – 16 ثانيا : ارسم الصيغة البنائية لكل مما ياتي

3 – مثيل بيوتانال



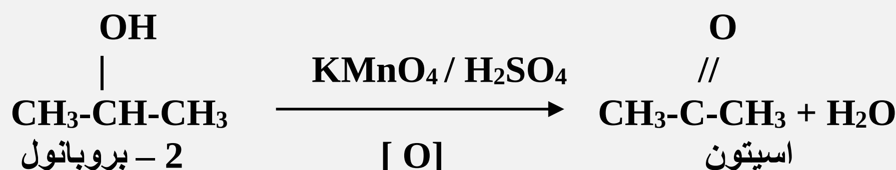
2 – هكسانون



تحضير الالديهايدات والكيتونات

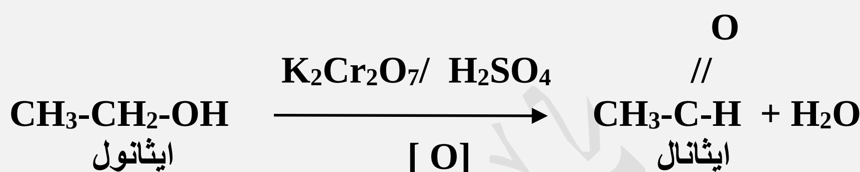
تحضر مختبريا من أكسدة الكحولات الأولية والثانوية بمحلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم او البرمنكنات

سؤال : من 2 – بروبانول حضر اسيتون

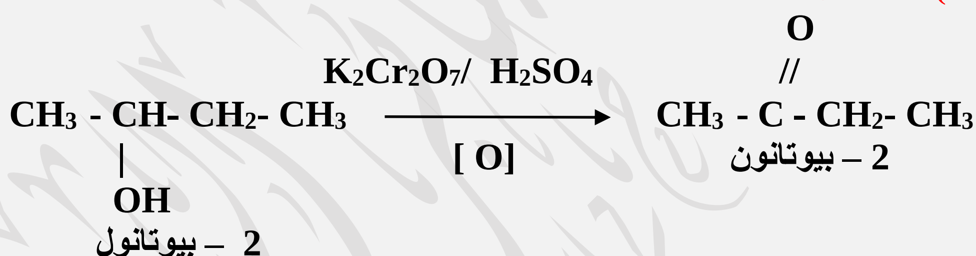


تمرين 7 – 17 : حضر كلا من المركبات الاتية باستخدام كحول مناسب

1) ايثانال

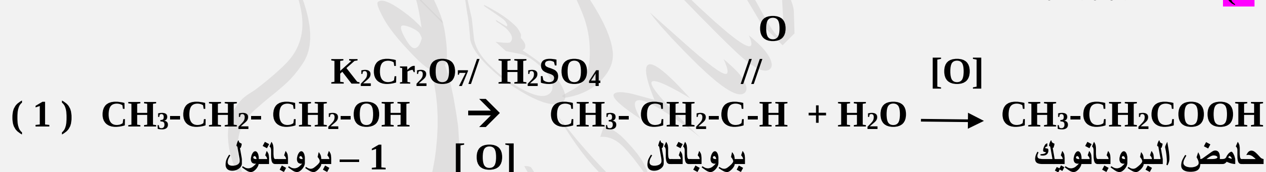


2) 2 – بيوتانون

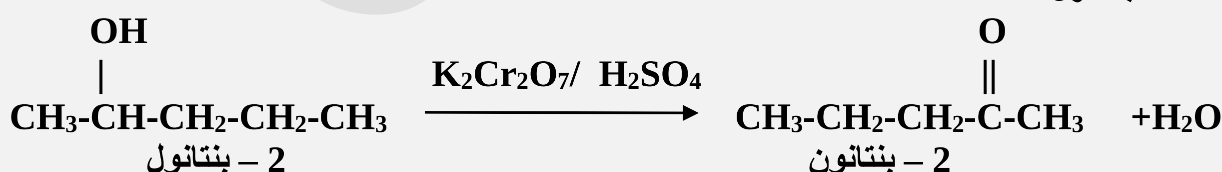


مثال 7-7 : ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية

1) 1 – بروبانول



2) 2 – بنتانول



الخواص الفيزيائية للالديهايدات والكيتونات

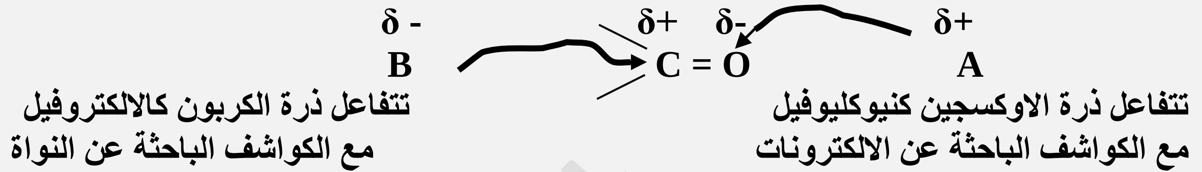
1 – جميعها سوائل عدا الفورمالديهايد (الميثانال) فهو غاز .
2 – روائح الالديهايدات غير مقبولة بينما روائح الكيتونات مقبولة .
3 – مركبات قطبية تمتزج مع الماء وتذوب في المذيبات العضوية كالايثر .
4 – درجة غليانها اعلى من درجة غليان الالكانات بسبب قطبيتها العالية لكنها اقل من درجة غليان الكحولات المقابلة لها بسبب عدم قدرتها على تكوين اواصر هيدروجينية بين جزيئاتها .
5- تذوب الالديهايدات في الماء . بسبب قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية معه

الخواص الكيميائية للالديهايدات والكيتونات

ظاهرة الاستقطاب في مجموعة الكربونيل .

إن مجموعة الكربونيل مجموعة عالية القطبية , حيث إن الأوكسجين أكثر كهروسلبية من الكربون فإن الكترونات الآصرة المزدوجة تكون نوعاً ما قريبة إلى ذرة الأوكسجين منها إلى ذرة الكربون . مما يكسب ذرة الأوكسجين شحنة جزئية سالبة وذرة الكربون شحنة جزئية موجبة .

وعليه فذرة الكربون تهاجم من قبل كاشف باحث عن النواة (نيوكليوفيل) اما الاوكسجين فيهاجم من قبل كاشف باحث عن الالكترونات (الكتروفيل)

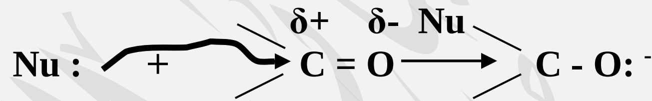


تتفاعل ذرة الاوكسجين كنيوكليوفيل مع الكواشف الباحثة عن الالكترونات

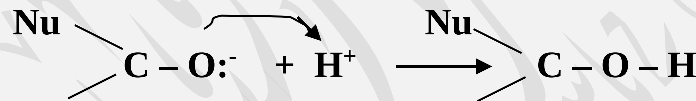
تتفاعل ذرة الكربون كالالكتروفيل مع الكواشف الباحثة عن النواة

وبموجب هذه الحالة فان الالديهايدات والكيتونات تتفاعل تفاعلات اضافة نيوكليوفيلية وتكون بخطوتين :

الخطوة الاولى



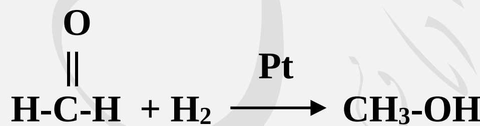
الخطوة الثانية



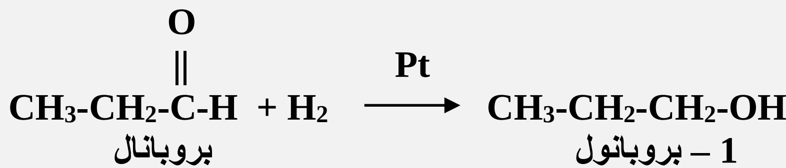
أ – تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الكحولات بمعاملتها مع H_2 بوجود النيكل او البلاتين لتعطي الاولى الكحولات الاولية وتعطي الكيتونات الكحولات الثانوية

أمثلة : اكتب بصيغ بنائية

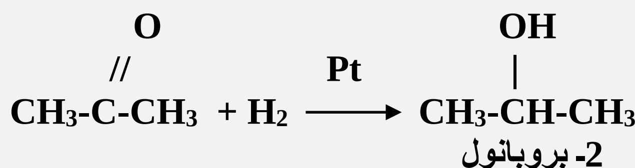
1- اختزال (هدرجة) الميثانال



2- هدرجة البروبانال



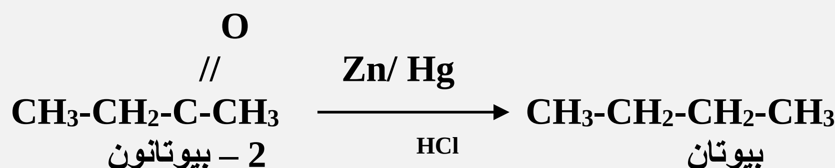
3- اختزال (هدرجة) الأسيتون



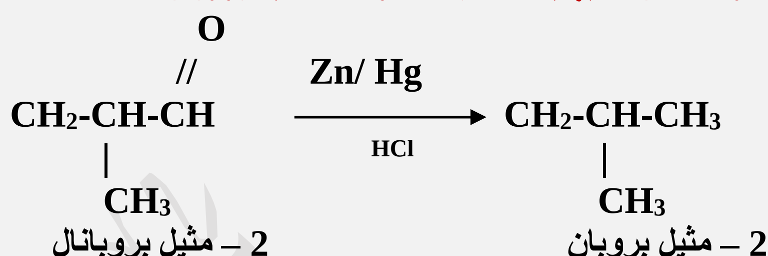
ب / الاختزال الى الكانات (طريقة اختزال كلمنسون)

تتضمن استخدام ملغم (الزئبق – خارصين) في حامض HCl كعامل مختزل

سؤال : من 2 – بيوتانون حضر بيوتان

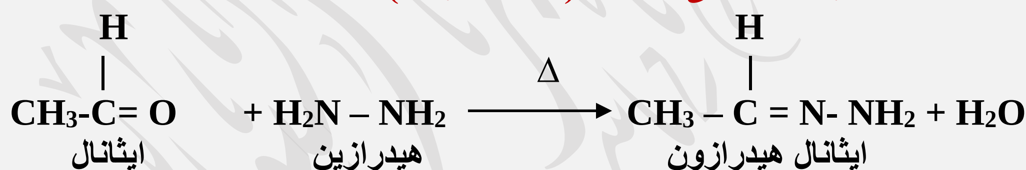


سؤال : من الديهايد مناسب حضر 2 – مثيل بروبان



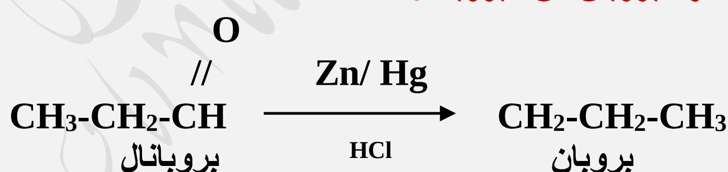
ج :التفاعل مع الهيدرازين : تتفاعل الالديهايات والكيتونات مع الهيدرازين لتعطي الهيدرازون (قواعد شيف)

مثال : اضافة الهيدرازين الى الايثانال (الاستالديهايد)

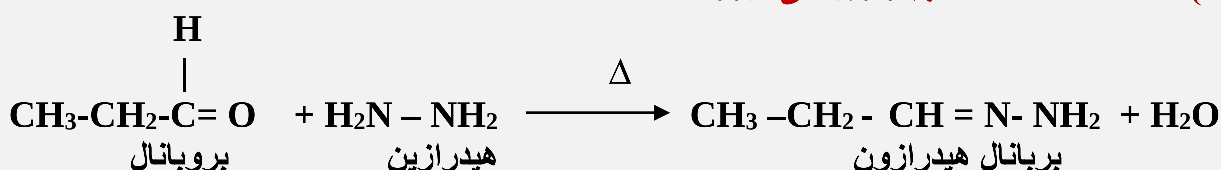


تمرين 7 – 19

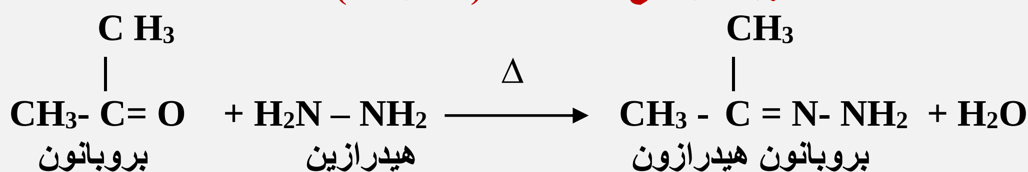
1) حضر البروبان من البروبانال



2) اكتب تفاعل اضافة الهيدرازين الى البروبانال

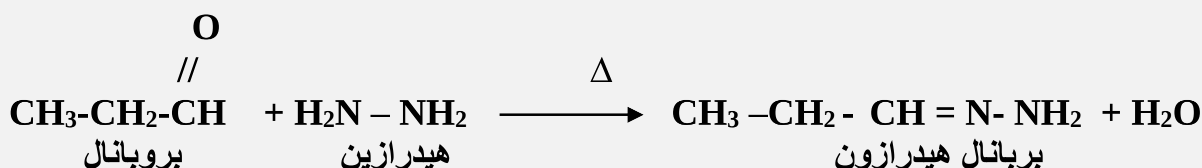


سؤال : اكتب تفاعل الهيدرازين مع البروبانون (الاسيتون)



سؤال / كيف تستدل على وجود مجموعة الكربونيل في الالديهايدات والكيتونات ؟

ج / عند تفاعل الالديهايدات والكيتونات مع الهيدرازين تعطي مركبات الهيدرازون الملونة الصفراء البرتقالية



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(=O) + H_2N - NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_2 - CH = N - NH_2 + H_2O$$

بروبانال   هيدرازين   بربانال هيدرازون

د / الاكسدة

ان من ابر التفاعلات التي يمكن حدوثها للالديهايدات دون الكيتونات هي تفاعلات الاكسدة حيث تتاكسد الالديهايدات بتاثير المواد المؤكسدة الى الحامض الكربوكسيلي المقابل في حين لا تستجيب الكيتونات لعملية الاكسدة عند الظروف المعتادة

علل / تتميز الالديهايدات بتفاعلات خاصة تميزها عن الكيتونات

ج / وذلك بسبب وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكربونيل في الالديهايدات وعدم وجودها في مجموعة كربونيل الكيتونات

علل / يمكن للالديهايدات ان تعاني تاكسدا بتاثير العوامل المؤكسدة دون الكيتونات .

ج / وذلك بسبب وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكربونيل في الالديهايدات وعدم وجودها في مجموعة كربونيل الكيتونات .

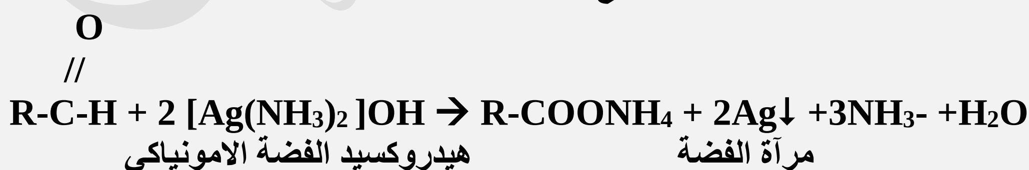
سؤال / ان ابرز التفاعلات التي يمكن حدوثها للالديهايدات دون الكيتونات هي تفاعلات ....

ج / الاكسدة

التمييز بين الالديهايدات والكيتونات : يمكن التمييز بحسب الكواشف الاتية

اولا : كاشف تولن (محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي)

يستعمل للكشف عن الالديهايد والعامل المؤكسد هو آيون الفضة الذي يختزل إلى فلز الفضة أثناء أكسدته للالديهايد وتترسب الفضة على الجدران الداخلية النظيفة لأنبوبة الاختبار الزجاجية على شكل مرآة فضية مميزة ، بينما لا تتفاعل الكيتونات مع هذا الكاشف .



$$R\text{-}C(=O)\text{-}H + 2\,[Ag(NH_3)_2\,]OH \rightarrow R\text{-}COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

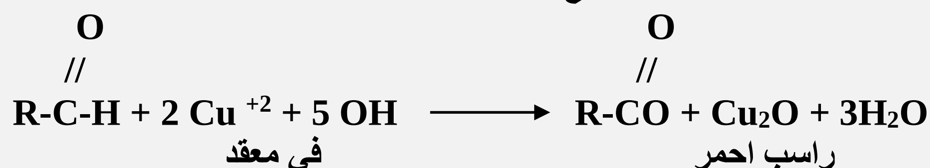
هيدروكسيد الفضة الامونياكي   مرآة الفضة



$$R\text{-}C(=O)\text{-}R + 2\,[Ag(NH_3)_2\,]OH \longrightarrow N.\,R$$

ثانيا : محلول فهلنك

هو محلول لملح كبريتات النحاس II القاعدية ازرق اللون يحتوي على جذور سالبة مثل السترات والترترات لمنع تكون راسب هيدروكسيد النحاس وذلك لانها تكون معه معقدات مستقرة دائما . يستخدم لاكسدة الالديهايد حيث تختزل نتيجة لذلك ايونات النحاس II الى راسب اوكسيد النحاس I الاحمر والذي يستدل منه على وجود مجموعة الالديهايد بينما الكيتونات لا تتفاعل مع الكاشف .



$$R\text{-}C(=O)\text{-}H + 2\,Cu^{+2} + 5\,OH \longrightarrow R\text{-}CO + Cu_2O + 3H_2O$$

في معقد   راسب احمر



$$R\text{-}C(=O)\text{-}R + Cu^{+2} + OH \longrightarrow N.\,R$$

تمرين 7 – 20

كيف تميز عمليا بين مركب البروبانال والبروبانون باستخدام أ – محلول فهلنك ب – كاشف تولن

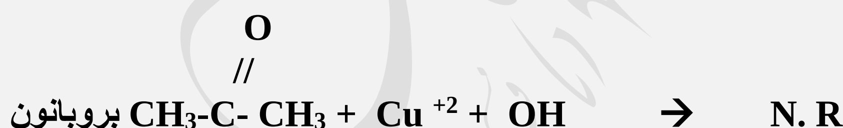
أ – محلول فهلنك

للتمييز بينهما نعامل المركب المجهول مع محلول فهلنك الازرق اللون ظهور راسب احمر اللون من اوكسيد النحاسII يدل على ان المركب هو البروبانال اما عند عدم ظهور الراسب الاحمر يدل على ان المركب هو البروبانون .



$$CH_3\,CH_2\text{-}C(=O)\text{-}H + 2\,Cu^{+2} + 5\,OH \rightarrow CH_3\,CH_2\text{-}CO + Cu_2O + 3H_2O$$

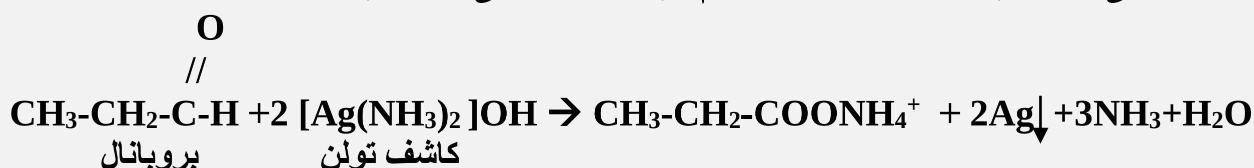
بروبانال   في معقد   راسب احمر



$$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}CH_3 + Cu^{+2} + OH \rightarrow N.\,R$$ بروبانون

ب – كاشف تولن

للتمييز بينهما نعامل المركب المجهول بكاشف تولن $[Ag(NH_3)_2]OH$ ظهور راسب من الفضة بشكل مرآة فضية يدل على أن المجهول بروبانال أما عند عدم ظهورها فيدل على أن المجهول بروبانون



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}C(=O)\text{-}H + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COONH_4^{+} + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

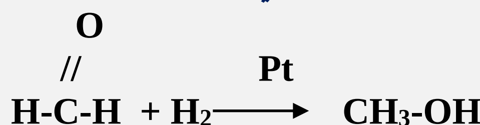
بروبانال   كاشف تولن



$$R\text{-}C(=O)\text{-}R + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow N.\,R$$

خلاصة تفاعلات مركبات الكربونيل (الالديهايدات والكيتونات)

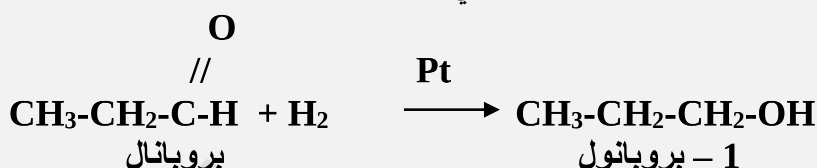
أ – تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الكحولات بمعاملتها مع H_2 بوجود النيكل او البلاتين لتعطي الاولى الكحولات الاولية وتعطي الكيتونات الكحولات الثانوية



$$H\text{-}\overset{\overset{\large O}{/\!/}}{C}\text{-}H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3\text{-}OH$$

سؤال / مركب كربونيلي يحتوي على ثلاث ذرات تم اختزاله بالهيدروجين فاعطى كحول لا يستجيب لكاشف لوكاس فما هو ثم اكتب التفاعل بصيغ بنائية

الجواب / المركب الكربونيلي هو البروبانال

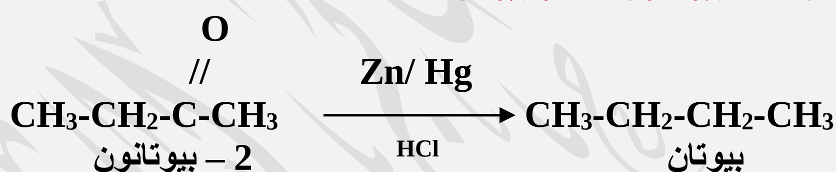


$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{\large O}{/\!/}}{C}\text{-}H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

بروبانال ← 1 – بروبانول

ب / الاختزال الى الكانات (طريقة اختزال كلمنسون) : تتضمن استخدام ملغم (الزئبق – خارصين) في حامض HCl كعامل مختزل

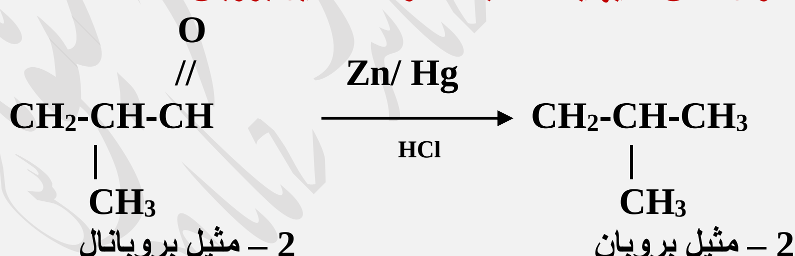
سؤال : من 2 – بيوتانون حضر بيوتان



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{\large O}{/\!/}}{C}\text{-}CH_3 \xrightarrow[HCl]{Zn/\ Hg} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

2 – بيوتانون ← بيوتان

سؤال : من الديهايد مناسب حضر 2 – مثيل بروبان

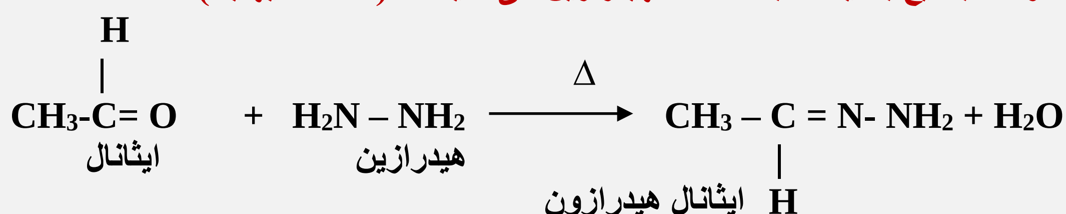


$$\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{CH_2}\text{-}CH\text{-}\overset{\overset{\large O}{/\!/}}{C}H \xrightarrow[HCl]{Zn/\ Hg} \underset{\underset{\large CH_3}{|}}{CH_2}\text{-}CH\text{-}CH_3$$

2 – مثيل بروبانال ← 2 – مثيل بروبان

ج :التفاعل مع الهيدرازين : تتفاعل الالديهايات والكيتونات مع الهيدرازين لتعطي الهيدرازون (قواعد شيف)

سؤال / بصيغ بنائية اكتب اضافة الهيدرازين الى الايثانال (الاستالديهايد)

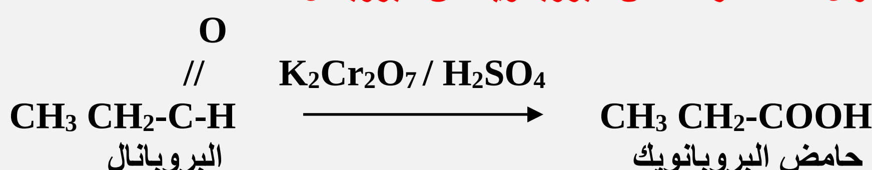


$$CH_3\text{-}\overset{\overset{\large H}{|}}{C}{=}\ O + H_2N - NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3 - \underset{\underset{\large H}{|}}{C} = N\text{-}\ NH_2 + H_2O$$

ايثانال + هيدرازين ← ايثانال هيدرازون

د : تتأكسد الالديهايدات الى حوامض كربوكسيلية بينما لا تتاكسد الكيتونات

سؤال - حضر حامض البروبانويك من البروبانال



$$CH_3\ CH_2\text{-}\overset{\overset{\large O}{/\!/}}{C}\text{-}H \xrightarrow{K_2Cr_2O_7\ /\ H_2SO_4} CH_3\ CH_2\text{-}COOH$$

البروبانال ← حامض البروبانويك

6-7: الحوامض الكربوكسيلية R-COOH

وهي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة كربوكسيل COOH – . صيغتها العامة R-COOH
وصيغتها الجزيئية هي ($C_nH_{2n}O_2$) إن المجموعة العاملة فيها هي مجموعة الكربوكسيل التي تكون طرفية دائما بمعنى أن ذر ة كربون المجموعة –COOH في السلسلة تأخذ <u>رقم واحد دائما</u> .

ملاحظة

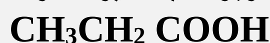
ان مجموعة الكربوكسيل تتكون من مجموعة الكربونيل ومجموعة الهيدروكسيل

```
  O
 //
- C  - OH
```

تسمية الحوامض الكربوكسيلية :

اذاكانت السلسلة التي تحمل مجموعة الكربوكسيل غير متفرعة : حامض + اسم الالكان + ويك


CH_3COOH
حامض الايثانويك


$CH_3CH_2\ COOH$
حامض البروبانويك

اذا كانت السلسلة الكربونية التي تحمل مجموعة الكربوكسيل متفرعة
حامض + رقم التفرع – اسم التفرع – اسم الالكان + ويك




```
CH3CH2 CH COOH
        |
        CH3
```

حامض2 – مثيل بيوتانويك




```
CH3CH  CH  C O OH
   |    |
   CH3  Br
```

حامض 2 – برومو - 3 – مثيل بيوتانويك

تمرين 7 – 21
اكتب الاسم النظامي للمركب (انظر ص 282 في الكتاب)

اولا : حامض 2 – كلورو - 2 – مثيل بيوتانويك

ثانيا :




```
CH3CH2 CH COOH
        |
        CH3
```

حامض 2 – مثيل بيوتانويك



```
                  O
                  ||
Cl -CH2- CH2 - C –O-H
```

حامض 3 – كلوروبروبانويك

سؤال / ارسم وسمّ نظاميا المتجانسات لحامض عضوي أحادي الكربوكسيل عدد ذرات الكربون فيه = 5

$CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}COOH$ حامض البنتانويك CH_3 | $CH_3\text{-}C\text{-}COOH$ | CH_3 حامض 2، 2 - ثنائي مثيل بروبانويك	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}COOH$ | CH_3 حامض 2- مثيل بيوتانويك	$CH_3\text{-}CH\ –CH_2\text{-}COOH$ | CH_3 حامض 3- مثيل بيتانويك

تحضير الحوامض الكربوكسيلية

أولا : من أكسدة الالديهايدات بمحلول برمنكنات البوتاسيوم او ثنائي كرومات البوتاسيوم

ثانيا : من أكسدة الكحولات الأولية اكسدة تامة بمحلول برمنكنات البوتاسيوم او ثنائي كرومات البوتاسيوم

ثالثا : من تفاعل كاشف كرينيارد مع غاز CO_2 (كربنة كاشف كرينيارد) ويعتبر هاليد الالكيل هو المادة الاولية مع غاز CO_2 .

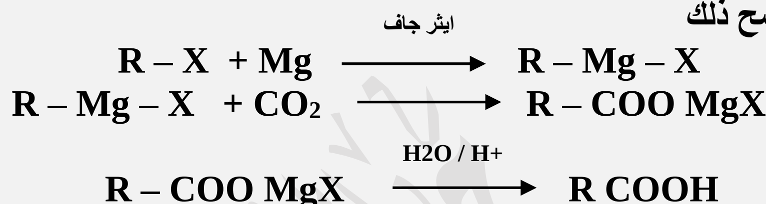
وفيها يتم تثبيت جزيئة CO_2 في جزيئة كاشف كرينيارد على النحو التالي :

1- يحضر كاشف كرينيارد R-Mg-X .

2- يمرر غاز CO_2 في محلول الايثر لكاشف كرينيارد .

3- اجراء عملية التحلل المائي في وسط حامضي للحصول على الحامض الكربوكسيلي المطلوب

المخطط التالي يوضح ذلك



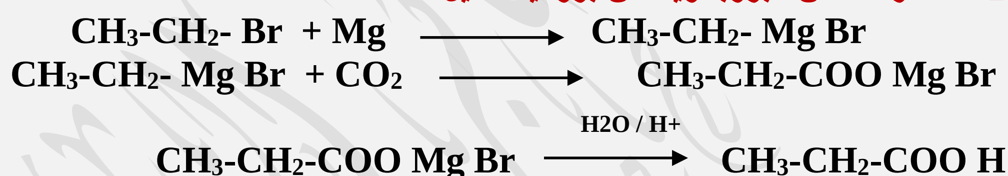
$$R - X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} R - Mg - X$$

$$R - Mg - X + CO_2 \longrightarrow R - COO\,MgX$$

$$R - COO\,MgX \xrightarrow{H2O\,/\,H+} R\,COOH$$

تمرين 7 – 22

1 - حضر حامض البروبانويك من بروميد الاثيل

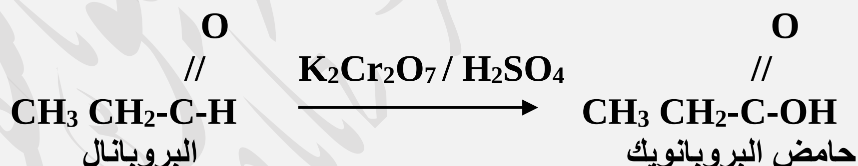


$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\,Br + Mg \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}\,Mg\,Br$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\,Mg\,Br + CO_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\,Mg\,Br$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\,Mg\,Br \xrightarrow{H2O\,/\,H+} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\,H$$

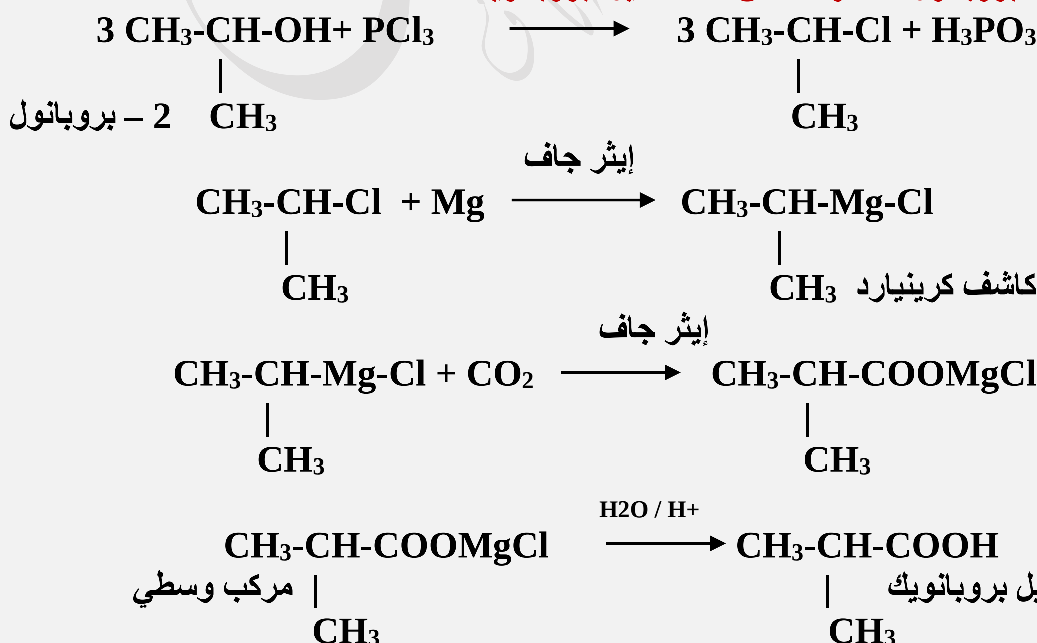
2 - حضر حامض البروبانويك من البروبانال



$$CH_3\,CH_2\text{-}C(=O)\text{-}H \xrightarrow{K_2Cr_2O_7\,/\,H_2SO_4} CH_3\,CH_2\text{-}C(=O)\text{-}OH$$

البروبانال — حامض البروبانويك

سؤال / من 2 – بروبانول حضر حامض 2 – مثيل بروبانويك



$$3\,CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}OH + PCl_3 \longrightarrow 3\,CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}Cl + H_3PO_3$$

2 – بروبانول

$$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}Cl + Mg \xrightarrow{\text{إيثر جاف}} CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}Mg\text{-}Cl$$

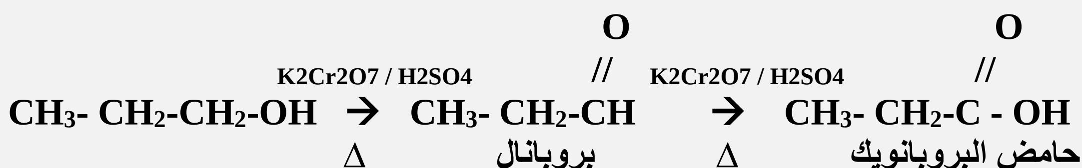
كاشف كرينيارد

$$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}Mg\text{-}Cl + CO_2 \xrightarrow{\text{إيثر جاف}} CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOMgCl$$

$$CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOMgCl \xrightarrow{H2O\,/\,H+} CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$$

مركب وسطي — 2- مثيل بروبانويك

س/ من كحول مناسب حضر حامض البروبانويك



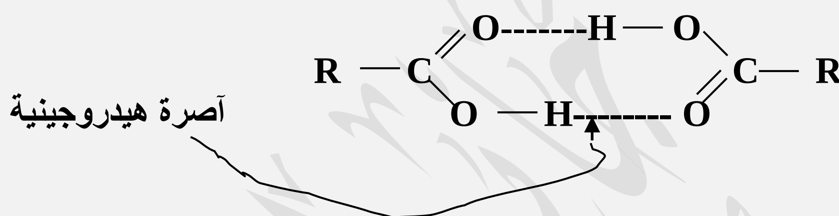
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[\Delta]{K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}O \xrightarrow[\Delta]{K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}C({=}O)\text{-}OH$$

الخواص الفيزيائية للحوامض الكربوكسيلية

1- الحوامض الكربوكسيلية ذات الكتل المولية الواطئة (اقل من C_{10}) سوائل ذات رائحة غير مقبولة

2 – تزداد درجة غليانها بازدياد كتلها المولية وذلك لان قوة الآصرة الهيدروجينية البينية التي تشكلها تزداد مع ازدياد الكتلة المولية .

3 – درجة غليان الحوامض الكربوكسيلية اعلى من درجة غليان الكحولات المقابلة لها وسبب ذلك يرجع الى تكوّن اصرتين هيدروجينيتين بين كل جزيئتين من جزيئات الحامض الكربوكسيلي بسبب القطبية الكبيرة لمجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل في جزيئة الحامض والتي تفوق تلك الموجودة في الكحولات المناظرة لها .



4- الحوامض الأربعة الأولى جيدة الذوبان في الماء لقابليتها الجيدة على تكوين أواصر هيدروجينية مع الماء وتضعف هذه القابلية بازدياد عدد ذرات الكربون للمتسلسلة .

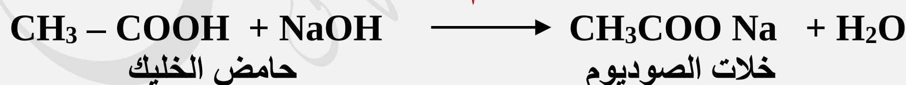
الخواص الكيميائية للحوامض الكربوكسيلية

أ – حامضية الحوامض الكربوكسيلية

علل / تكتسب الحوامض الكربوكسلية صفة حامضية .

ج / لقابليتها على فقدان بروتون مجموعة مجموعة كربوكسيل مما يمكنها ان تتفاعل بسهولة مع القواعد لتكوين ملح وماء

س / من حامض الخليك حضر خلات الصوديوم



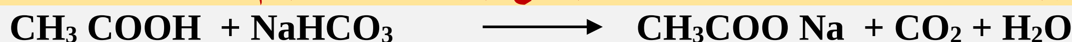
$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

ب – تفاعل الحوامض مع الكربونات والبيكربونات

س / كيف تكشف عن وجود مجموعة الكربونيل في الحوامض الكربوكسلية ؟

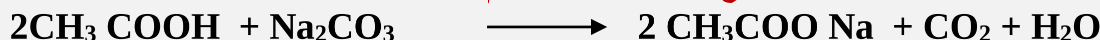
ج / معاملة الحوامض الكربوكسيلية مع الكربونات اوالبيكربونات محررة غاز CO_2

تمرين 7 – 23 : اكتب معاملة حامض الخليك مع بيكربونات الصوديوم



$$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

سؤال / اكتب تفاعل حامض الخليك مع كربونات الصوديوم



$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

جـ – تفاعل الحوامض مع الكحولات (الاسترة) :

وهي تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الكحول بوجود حامض لا عضوي كعامل مساعد مثل HCl أو H_2SO_4 وناتج التفاعل أستر وماء والتفاعل انعكاسي ينتهي بحالة توازن .

$$CH_3\text{-}COOH + CH_3\text{-}OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3\text{-}COOCH_3 + H_2O$$

ايثانوات المثيل



د – اختزال الحوامض الكربوكسيلية

تختزل الحوامض الكربوكسيلية بعوامل مختزلة مثل هيدريد الليثيوم الالمنيوم $LiAlH_4$ لتعطي كحولات اولية

سؤال / من حامض كربوكسيلي مناسب حضر بربانول

$$CH_3 - CH_2 - COOH \xrightarrow[\text{ايثر}]{LiAlH_4} CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$$



تمرين 7 – 24 : مبتدأ بالبروبانال حضر حامض البيوتانويك

$$CH_3CH_2\text{-}\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}\text{-}H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2\text{-}CH_2OH$$

بروبانال — كحول البروبانول

$$CH_3CH_2\text{-}CH_2OH + PCl_3 \longrightarrow CH_3CH_2\text{-}CH_2 - Cl + H_3PO_3$$

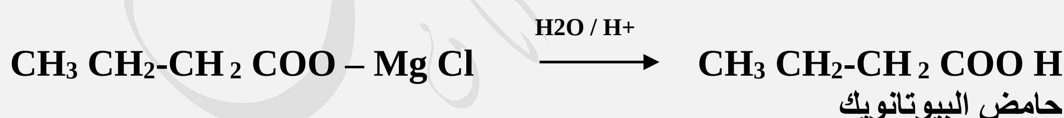
1 – كلورو بروبان

$$CH_3CH_2\text{-}CH_2 - Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2\text{-}CH_2 - MgCl$$

كلوريد مغنسيوم البروبيل

$$CH_3CH_2\text{-}CH_2 - MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2\text{-}CH_2COO - MgCl$$

مركب وسطي



$$CH_3CH_2\text{-}CH_2COO - MgCl \xrightarrow{H_2O / H^+} CH_3CH_2\text{-}CH_2COOH$$

حامض البيوتانويك

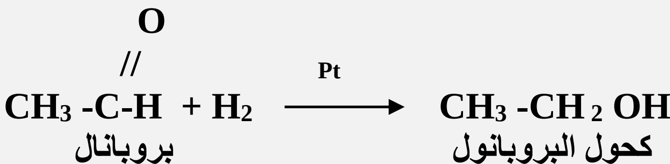
تمرين 7 – 25 /حضر حامض البيوتانويك من كحول البيوتانول



$$CH_3CH_2\text{-}CH_2CH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4} CH_3CH_2\text{-}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4} CH_3CH_2\text{-}CH_2CO\,OH$$

كحول البيوتانول — بيوتانال — حامض البيوتانويك

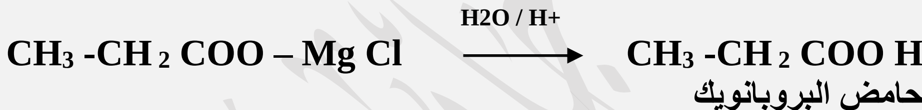
مثال 7-8 : مبتدأ بالايثانال حضر البروبانويك







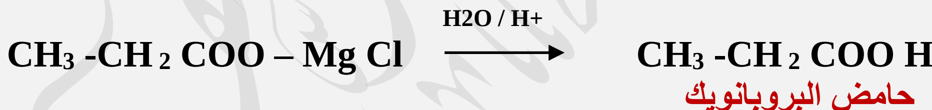




مثال : 7-9 : مبتدأ بكلوريد الاثيل حضر حامض البروبانويك







خلاصة تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية R-COOH

أ – حامضية الحوامض الكربوكسيلية :

سؤال / من حامض الخليك حضر خلات الصوديوم

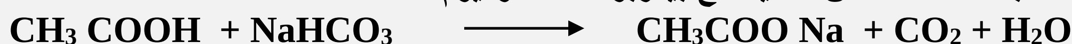


$$CH_3-COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

حامض الخليك   خلات الصوديوم

ب – تفاعل الحوامض مع الكربونات والبيكربونات ويتحرر غاز CO_2

سؤال : اكتب معاملة حامض الخليك مع بيكربونات الصوديوم



$$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

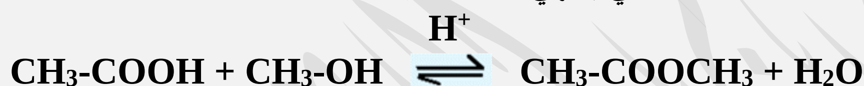
سؤال / اكتب تفاعل حامض الخليك مع كربونات الصوديوم



$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

جـ – تفاعل الحوامض مع الكحولات (الاسترة) :

وهي تفاعل الحامض الكربوكسيلي مع الكحول بوجود حامض لا عضوي كعامل مساعد مثل HCl أو H_2SO_4 وناتج التفاعل أستر وماء والتفاعل انعكاسي ينتهي بحالة توازن .



$$CH_3\text{-}COOH + CH_3\text{-}OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\text{-}COOCH_3 + H_2O$$

د – اختزال الحوامض الكربوكسيلية بواسطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم ولاتختزل باستخدام H_2/Ni



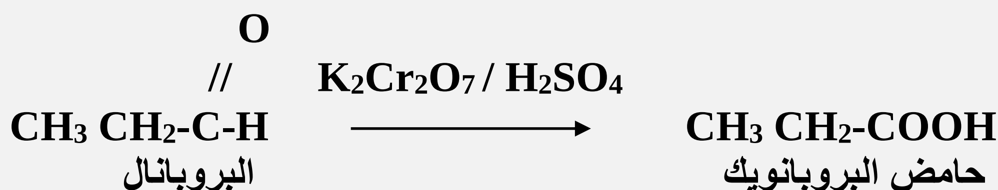
$$CH_3-CH_2-COOH \xrightarrow[\text{ايثر}]{LiAlH_4} CH_3-CH_2-CH_2-OH$$



خلاصة تحضير الحوامض الكربوكسيلية

أولا : من أكسدة الالديهايدات بمحلول برمنكنات البوتاسيوم او ثنائي كرومات البوتاسيوم

سؤال - حضر حامض البروبانويك من البروبانال

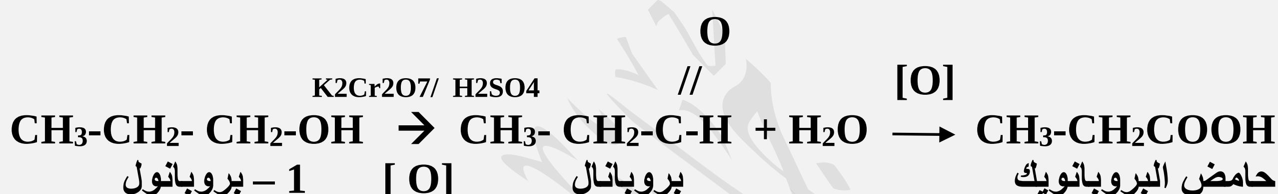


$$CH_3CH_2\text{-}\overset{\overset{O}{//}}{C}\text{-}H \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4} CH_3CH_2\text{-}COOH$$

البروبانال   حامض البروبانويك

ثانيا : من أكسدة الكحولات الأولية اكسدة تامة بمحلول برمنكنات البوتاسيوم او ثنائي كرومات البوتاسيوم

سؤال : من 1-بروبانول حضر حامض البروبانويك



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[{[O]}]{K2Cr2O7/\ H2SO4} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{O}{//}}{C}\text{-}H + H_2O \xrightarrow{[O]} CH_3\text{-}CH_2COOH$$

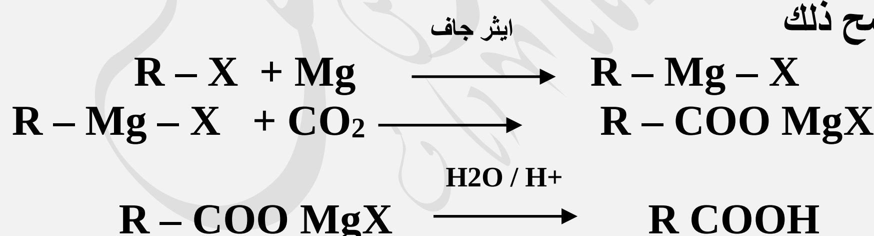
1 – بروبانول   بروبانال   حامض البروبانويك

ثالثا : من تفاعل كاشف كرينيارد مع غاز CO_2 (كربنة كاشف كرينيارد) ويعتبر هاليد الالكيل هو المادة الاولية مع غاز CO_2 .

وفيها يتم تثبيت جزيئة CO_2 في جزيئة كاشف كرينيارد على النحو التالي :

1- يحضر كاشف كرينيارد R-Mg-X .
2- يمرر غاز CO_2 في محلول الايثر لكاشف كرينيارد .
3- اجراء عملية التحلل المائي في وسط حامضي للحصول على الحامض الكربوكسيلي المطلوب

المخطط التالي يوضح ذلك

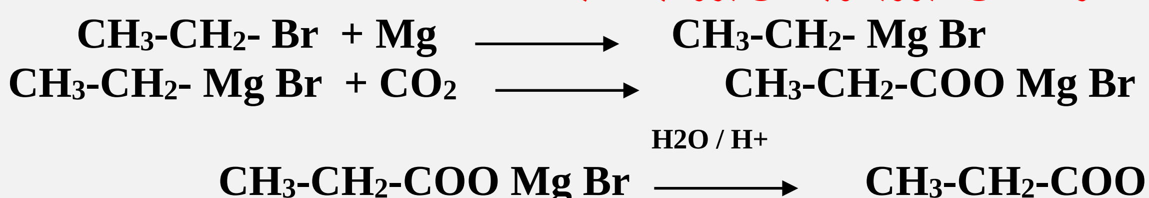


$$R - X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} R - Mg - X$$

$$R - Mg - X + CO_2 \longrightarrow R - COO\,MgX$$

$$R - COO\,MgX \xrightarrow{H2O\ /\ H+} R\,COOH$$

حضر حامض البروبانويك من بروميد الاثيل



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}Br + Mg \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}Mg\,Br$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}Mg\,Br + CO_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\,Mg\,Br$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\,Mg\,Br \xrightarrow{H2O\ /\ H+} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO$$

7-7: الاسترات $R\,COOR'$

مواد عضوية مشتقة من الحوامض الكربوكسيلية تشترك معها بوجود الجزء - $R\,COO$ وتختلف معها في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين فاذا كانت R سيكون المركب واحد من الاسترات

الصيغة العامة للاسترات هي **$R\,CO\,OR'$** والقانون العام هو ($C_nH_{2n}O_2$)

شق قادم من كحول ← → شق قادم من حامض كربوكسيلي

تسمـيــة الاسترات

اولا : ان يكون الاسم الاول للاستر هو الخاص بمجموعة الالكيل الموجودة في الشق الكحولي OR' والمرتبطة بذرة الاوكسجين .

ثانيا : الاسم الثاني او بقية اسم الاستر هو الخاص بالشق القادم بالحامض الكربوكسيلي بعد اضافة مقطع (وات) الى نهاية الاسم

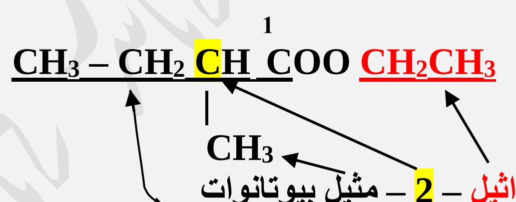
ثالثا : تعطى ارقام واسماء الفروع والمجاميع حسب موقعها في سلسلة ذرات كربون الشق القادم من الحامض الكربوكسيلي

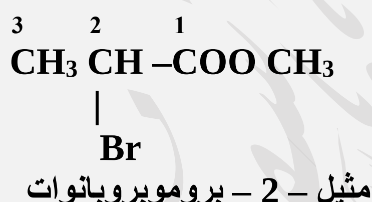










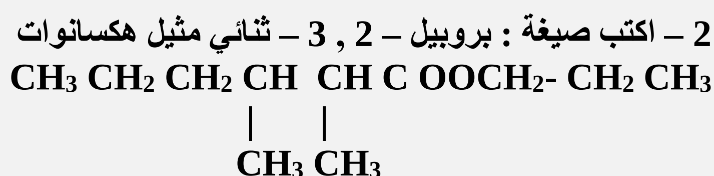


تمرين 7 – 26 اكتب الاسم النظامي للمركبات (انظر ص 286)

1- أ : اثيل – 2- مثيل بروبانوات

ب : مثيل ميثانوات

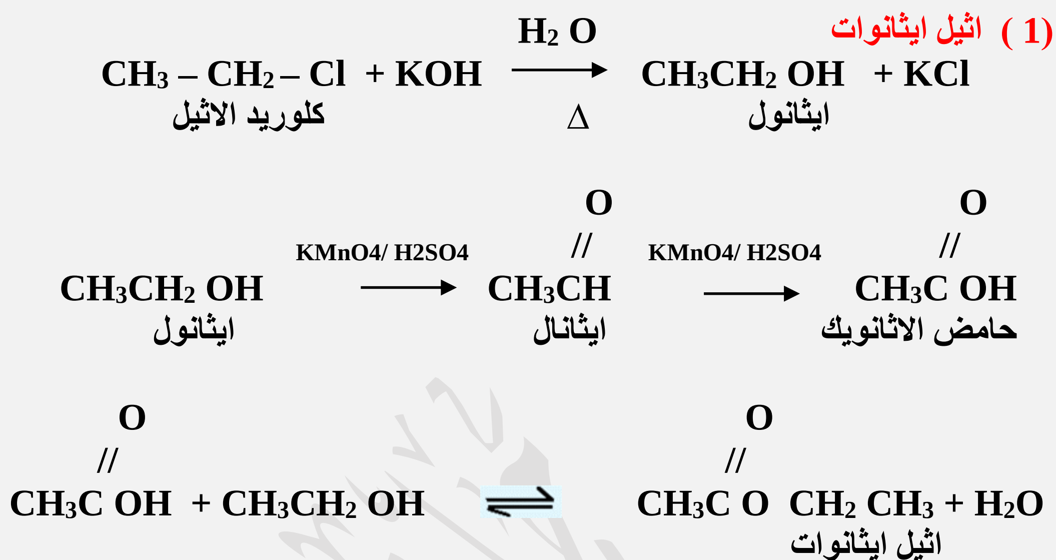
2 – اكتب صيغة : بروبيل – 2 , 3 – ثنائي مثيل هكسانوات



تحضير الاسترات

اولا – من تفاعل الحوامض الكربوكسيلية مع الكحولات

سؤال / من كلوريد الاثيل حضر : (1) اثيل ايثانوات   (2) اثيل بروبانوات



(1) اثيل ايثانوات

$$CH_3-CH_2-Cl + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3CH_2OH + KCl$$

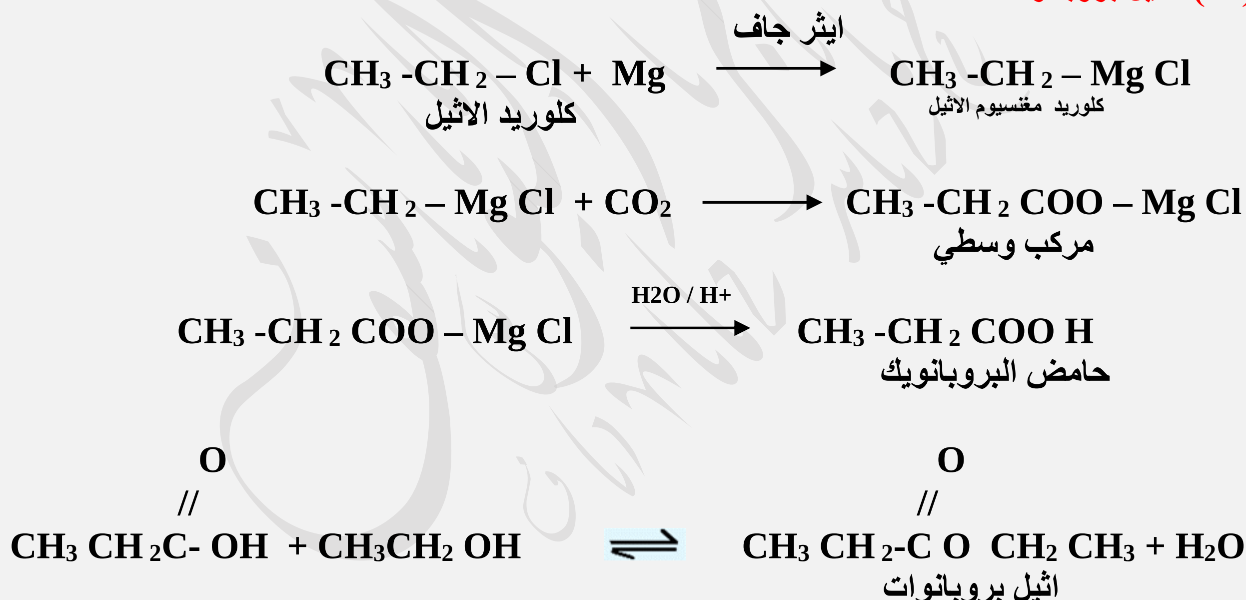
كلوريد الاثيل ← ايثانول

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{KMnO4/H2SO4} CH_3\overset{O}{\overset{//}{C}}H \xrightarrow{KMnO4/H2SO4} CH_3\overset{O}{\overset{//}{C}}OH$$

ايثانول ← ايثانال ← حامض الاثانويك

$$CH_3\overset{O}{\overset{//}{C}}OH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{//}{C}}O\,CH_2CH_3 + H_2O$$

اثيل ايثانوات



(2) اثيل بروبانوات

$$CH_3-CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3-CH_2-MgCl$$

كلوريد الاثيل ← كلوريد مغنسيوم الاثيل

$$CH_3-CH_2-MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3-CH_2COO-MgCl$$

مركب وسطي

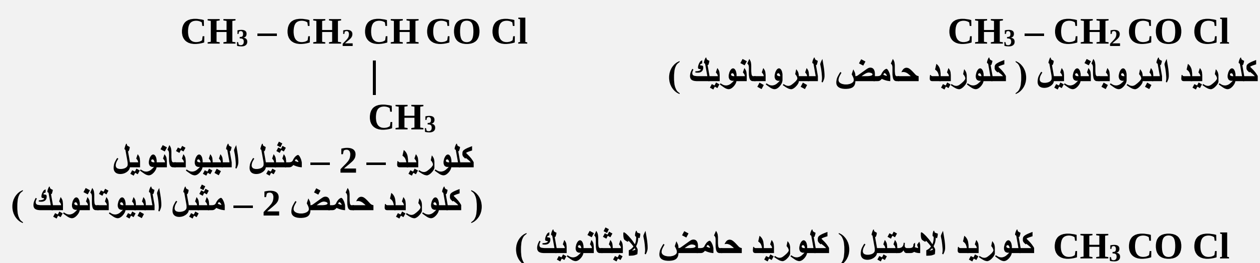
$$CH_3-CH_2COO-MgCl \xrightarrow{H2O / H+} CH_3-CH_2COOH$$

حامض البروبانويك

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{//}{C}}-OH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{//}{C}}O\,CH_2CH_3 + H_2O$$

اثيل بروبانوات

ثانيا – من تفاعل كلوريد الحامض الكربوكسيلي مع الكحول بوجود البريدين لازالة حامض HCl المتكون



تسمية هاليد الحامض الكربوكسيلي :

هاليد (كلوريد , بروميد ,) + اسم الالكان + ويل   او بتعبير اخر هاليد + اسم الحامض الكربوكسيلي

CH_3-CH_2COCl

كلوريد البروبانويل (كلوريد حامض البروبانويك)

$$CH_3-CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}COCl$$

كلوريد – 2 – مثيل البيوتانويل

(كلوريد حامض 2 – مثيل البيوتانويك)

CH_3COCl كلوريد الاستيل (كلوريد حامض الايثانويك)

سؤال \ من كلوريد حامض الاستيل حضر مثيل ايثانوات



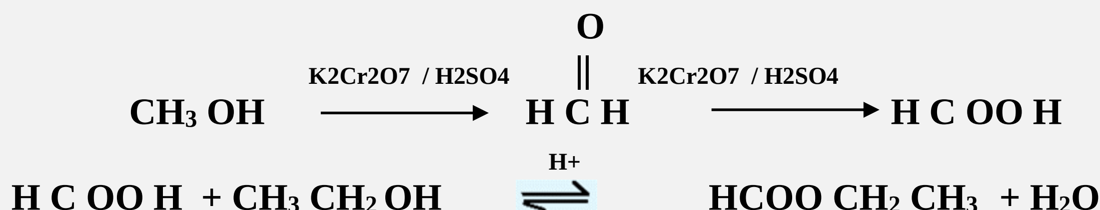
$$CH_3COCl + CH_3OH \xrightarrow{\text{بريدين}} CH_3COOCH_3 + HCl$$

كلوريد حامض الاستيل ← مثيل ايثانوات

تمرين 7 – 27 :

1- مبتدأ بالميثانول حضر اثيل ميثانوات

الجواب



$$CH_3OH \xrightarrow{K2Cr2O7\ /\ H2SO4} HC(=O)H \xrightarrow{K2Cr2O7\ /\ H2SO4} HCOOH$$

$$HCOOH + CH_3CH_2OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} HCOOCH_2CH_3 + H_2O$$

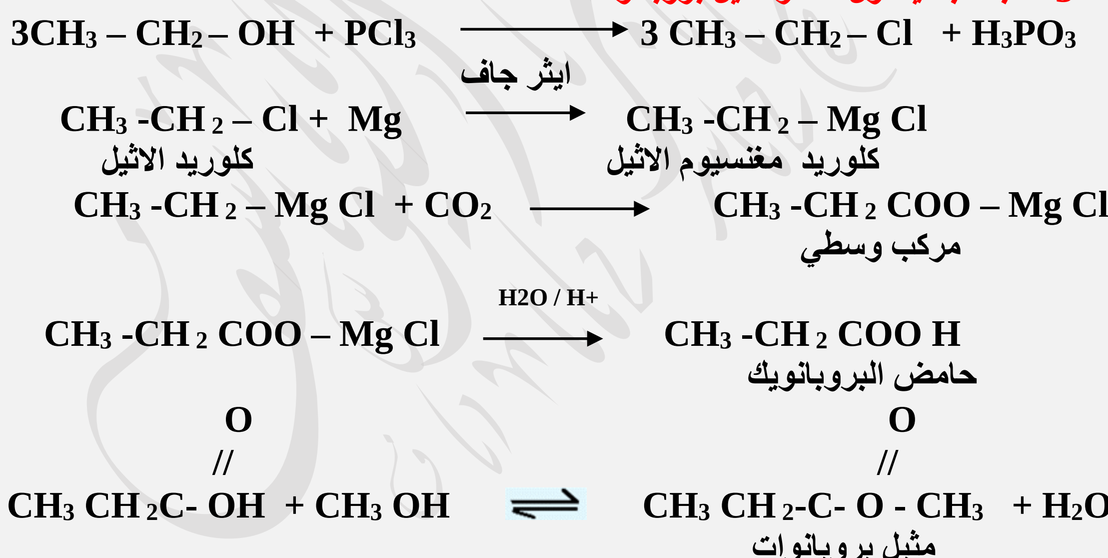
2- مبتدأ بكلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات



$$CH_3COCl + CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{بريدين}} CH_3COOCH_2CH_3 + HCl$$

كلوريد حامض الاستيل ← اثيل ايثانوات

3- مبتدأ بالايثانول حضر مثيل بروبانوات



$$3CH_3-CH_2-OH + PCl_3 \longrightarrow 3\,CH_3-CH_2-Cl + H_3PO_3$$

$$CH_3-CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3-CH_2-MgCl$$

كلوريد الاثيل ← كلوريد مغنسيوم الاثيل

$$CH_3-CH_2-MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3-CH_2COO-MgCl$$

مركب وسطي

$$CH_3-CH_2COO-MgCl \xrightarrow{H2O\ /\ H+} CH_3-CH_2COOH$$

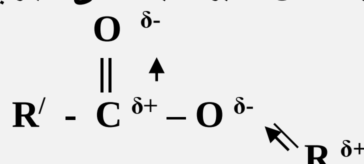
حامض البروبانويك

$$CH_3CH_2C(=O)-OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3CH_2-C(=O)-O-CH_3 + H_2O$$

مثيل بروبانوات

الخواص الفيزيائية للاسترات

1- تظهر صفة قطبية الا ان تاثيرها يقل على الجزيء بازدياد الجزء الهيدروكربوني غير القطبي



$$R' - C^{\delta+}(=O^{\delta-}) - O^{\delta-} - R^{\delta+}$$

2- درجة غليانها اقل من درجة غليان الحوامض الكربوكسيلية المقابلة لها وذلك لعدم قابليتها على تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها .

3 – الاسترات الصغرى تذوب في الماء لبروز الصفة القطبية وتكون روابط هيدروجينية بينها وبين الماء الا ان الذوبانية تقل بازدياد الكتل المولية وذلك لضعف تاثير الجزء القطبي وكبرالجزء الهيدروكربوني غير القطبي

4 – تستخدم كمذيبات عضوية جيدة لمواد عضوية كثيرة .

الخواص الكيميائية للاسترات

اولا : التحلل المائي للاستر في محيط حامضي

1- هو عكس التفاعل المستعمل لتحضيرها من الكحولات مع الحوامض الكربوكسيلية وتتضمن تفاعلها مع جزئ من الماء بوجود عامل مساعد مثل حامض الكبريتيك او حامض الهيدروكلوريك الحامض الكربوكسيلي والكحول .

2- لا تكون التحولات تامة لان التفاعل انعكاسي يبلغ حالة التوازن تتواجد فيه المواد الناتجة والمتفاعلة .

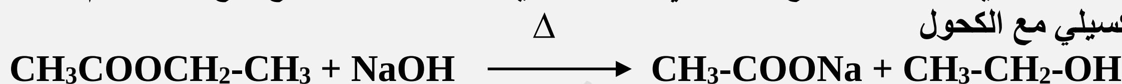
مثال ذلك التحلل المائي لخلات الاثيل



$$CH_3COOCH_2\text{-}CH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{H^+ / \Delta} CH_3\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$$

ثانيا : التحلل المائي للاستر في محيط قاعدي (تفاعل الصوبنة)

يتضمن تفاعل جزيء من الاستر مع الماء في وسط قاعدي مثل NaOH لينتج ملح الصوديوم للحامض الكربوكسيلي مع الكحول



$$CH_3COOCH_2\text{-}CH_3 + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}COONa + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$$

علل / يكتسب التحلل المائي لاستر في وسط قاعدي شهرة .

ج / لانه يستخدم في تحضير الصابون اضافة الى استخدامه للكشف عن الاسترات .



$$CH_3COOCH_2\text{-}CH_3 + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}COONa + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$$

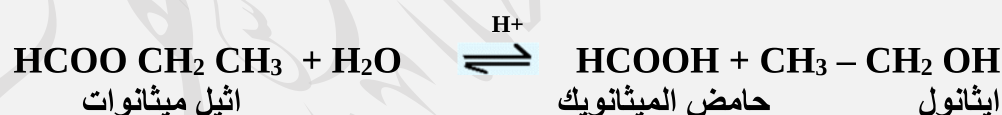
سؤال / ما المقصود بتفاعل الصوبنة ؟

ج / هي عملية تحلل مائي للاستر عند تسخينها مع أحد القواعد مثل NaOH حيث نحصل على ملح الصوديوم للحامض الكربوكسيلي وهو الصابون .



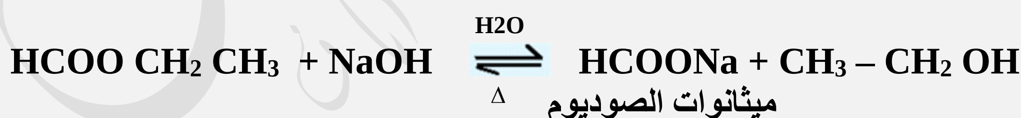
$$CH_3COOCH_2\text{-}CH_3 + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}COONa + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$$

تمرين 7 – 28 : اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ميثانوات مرة في وسط حامضي واخر في وسط قاعدي



$$HCOO\,CH_2\,CH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{H+} HCOOH + CH_3 - CH_2\,OH$$

اثيل ميثانوات — حامض الميثانويك — ايثانول



$$HCOO\,CH_2\,CH_3 + NaOH \xrightleftharpoons[\Delta]{H2O} HCOONa + CH_3 - CH_2\,OH$$

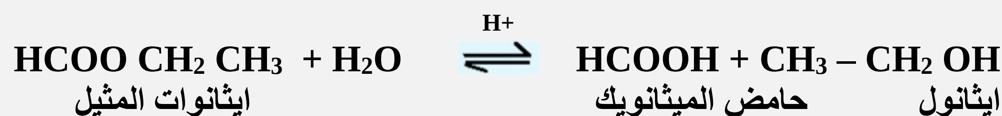
ميثانوات الصوديوم

خلاصة تفاعلات الاسترات $R\,COOR'$

اولا : التحلل المائي للاستر في محيط حامضي

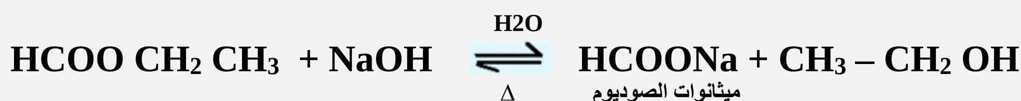
ثانيا : التحلل المائي للاستر في محيط قاعدي

سؤال : اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ميثانوات مرة في وسط حامضي واخر في وسط قاعدي



$$HCOO\,CH_2\,CH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{H+} HCOOH + CH_3 - CH_2\,OH$$

ايثانوات المثيل — حامض الميثانويك — ايثانول



$$HCOO\,CH_2\,CH_3 + NaOH \xrightleftharpoons[\Delta]{H2O} HCOONa + CH_3 - CH_2\,OH$$

ميثانوات الصوديوم

8-7: الاميـنـــــــــــات $C_nH_{2n+3}N$

هي مركبات عضوية ناتجة من إحلال مجموعة الكيل واحدة أو أكثر في جزيئة الامونيا على التوالي , لذا يمكن اعتبارها من مشتقات الامونيا
عند استبدال ذرة هيدروجين بمجموعة الكيل واحدة نحصل على أمين أولي . وعند استبدال ذرتي هيدروجين بمجموعتي الكيل أخرى نحصل على أمين ثانوي . أما عند استبدال ثلاث ذرات هيدروجين بثلاث مجاميع الكيل نحصل على أمين ثالثي .

تسمية الامينات

اولا : التسمية الشائعة

اسم مجموعة الالكيل او اسماء مجاميع الالكيل حسب التسلسل الابجدي + كلمة امين

مثيل أمين $CH_3\text{-}NH_2$	أثيل أمين $CH_3\text{-}CH_2\text{-}NH_2$	آيزو بروبيل أمين $CH_3\text{-}CH\text{-}NH_2$ | CH_3
$CH_3\text{-}N\text{-}CH_3$ | ثنائي مثيل أمين H	$CH_3\text{-}N\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ | اثيل مثيل امين H	$CH_3\text{-}N\text{-}CH_3$ | ثلاثي مثيل امين CH_3
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}N\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ | CH_3 ثنائي اثيل مثيل امين	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}N\text{-}CH(CH_3)_2$ | CH_3 اثيل ايزو بروبيل امين	

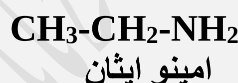
ثانيا : تسمية الامينات الاولية حسب نظام الايوباك IUPAC

أ ـ اذا كان المركب لا يحتوي على تفرعات :

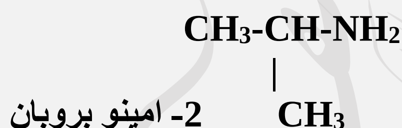
رقم ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الامين – امينو + اسم الالكان



امينو ميثان



امينو ايثان



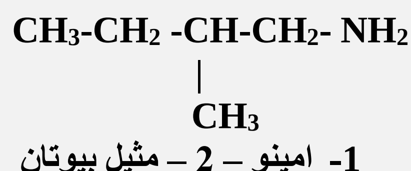
2- امينو بروبان



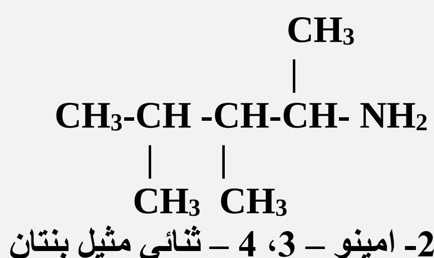
امينو بروبان

ب ـ اذا كان المركب يحتوي على تفرعات من مجاميع الكيلية (R)

1- نرقم اطول سلسلة تحتوي على ذرات الكربون تحمل مجموعة امين بحيث تاخذ مجموعة الامين اصغر الارقام
2- نكتب رقم ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة الامين ثم نكتب (-) ثم لفظة امينو ثم (-)
3- نتبع خطوات تسمية الالكانات

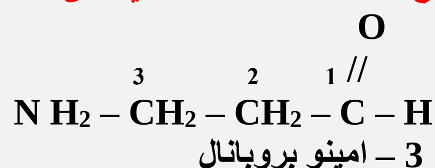


1- امينو – 2 – مثيل بيوتان

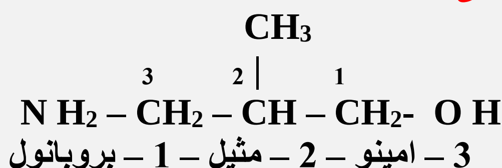


2- امينو – 3، 4 – ثنائي مثيل بنتان

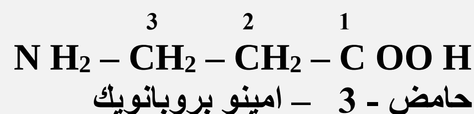
ج- اذا كان المركب يحتوي على مجاميع وظيفية اضافة الى مجموعة امين



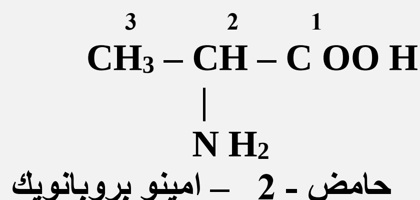
3 – امينو بروبانال



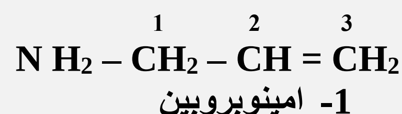
3 – امينو – 2 – مثيل – 1 – بروبانول



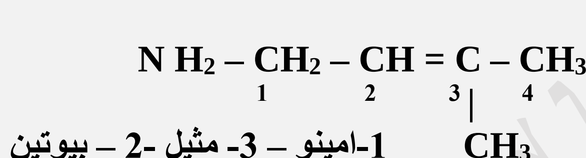
حامض - 3 – امينو بروبانويك



حامض - 2 – امينو بروبانويك



1- امينوبروبين

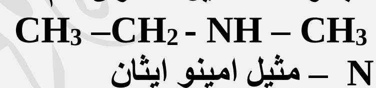


1-امينو – 3- مثيل -2 – بيوتين

ثانيا : تسمية الامينات الثانوية حسب نظام الايوباك IUPAC (لم يتطرق اليها المنهج)

أ – نختار مجموعة الالكيل التي تكون اطول سلسلة ونرقمها من الطرف الاقرب لـ N بحيث تاخذ مجموعة الامين اصغر الارقام

ب – نبدأ بكتابة رقم ذرة الكربون الحاملة لذرة N ثم نكتب (-) ثم نكتب قوس (ثم نكتب الحرف N ثم اسم مجموعة الالكيل الاخرى ثم لفظة امينو ثم نكتب اسم الالكان



N – مثيل امينو ايثان



1 - (N - اثيل امينو) بروبان

تحضير الامينات

اولا : تفاعل الامونيا مع هاليد الكيل

سؤال : حضر مثيل امين من كلوريد المثيل

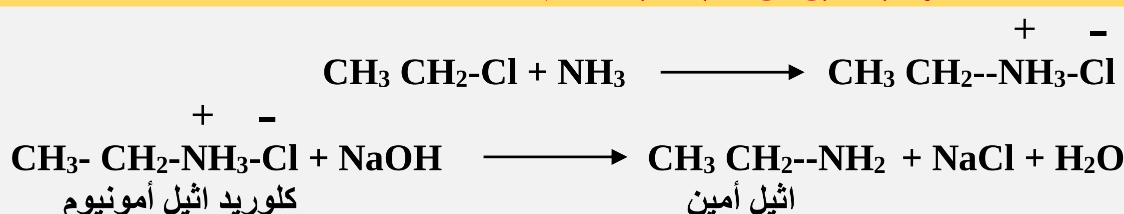


ثانيا : تفاعل الكحولات مع الامونيا

سؤال : من كحول مناسب حضر مثيل امين



تمرين 7 – 29 : حضر اثيل امين من هاليد الكيل مناسب



كلوريد اثيل أمونيوم — اثيل أمين

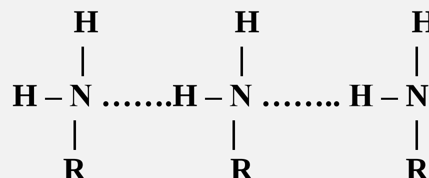
تمرين 7 – 30 : حضر بروبيل امين من كحول مناسب



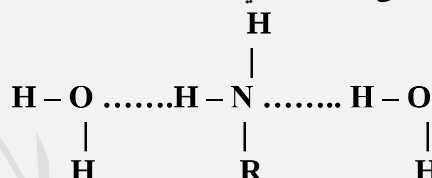
1 – بروبانول — بروبيل امين

الخواص الفيزيائية للامينات

1 – الامينات ذات الكتل المولية الواطئة ذات رائحة تشبه رائحة الامونيا
2 – درجة غليانها اعلى من درجة غليان المركبات غير القطبية والمماثلة لها وسبب ذلك يعود الى كونها قطبية مما يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها .



3 – لها قابلية على الذوبان في الماء بسبب قابلايتها على تكون اواصر هيدروجينية بينها وبين جزيئات الماء



الخواص الكيميائية للامينات

علل / الأمينات من قواعد لويس ..
الجواب / بسبب وجود الزوج الالكتروني الحر على ذرة النتروجين والذي يمكن أن تشارك به جزيئة الأمين في تكوين آصرة تناسقية . مع بروتون او حوامض لويس .
سؤال / للامينات قدرة على التفاعل مع الحوامض مثل HCl
الجواب / بسبب وجود الزوج الالكتروني الحر على ذرة النتروجين والذي يمكن أن تشارك به جزيئة الأمين في تكوين آصرة تناسقية مع البروتون .



$$CH_3\text{-}NH_2 + HCl \longrightarrow \overset{(+)\ (-)}{CH_3\text{-}NH_3Cl}$$

كلوريد مثيل أمونيوم

- تتفاعل الامينات مع كلوريدات الحوامض الكربوكسيلية (الاسيلة) لتكون مركبات عضوية تسمى الاميدات

سؤال : من امين حضر اميد .



$$CH_3COCl + H\text{-}N(H)CH_3 \longrightarrow CH_3CO\text{-}N(H)CH_3 + HCl$$

كلوريد الاستيل   مثيل امين   N - مثيل اسيتامايد

درجة غليان

درجة غليان الالكانات المستمرة اعلى من درجة غليان الالكانات المتفرعة.
درجة غليان الالكينات اقل من درجة غليان الالكانات .
درجة غليان هاليدات الالكيل اعلى من درجة غليان الالكانات.
درجة غليان يوديد الالكيل اعلى من درجة غليان بروميد الالكيل والاخير اعلى من درجة غليان كلوريد الالكيل.
درجة غليان الكحولات اعلى من درجة غليان الهيدروكربونات والايثرات والالديهايدات والكيتونات والاسترات والامينات .
درجة غليان الايثرات اعلى من درجة غليان الهيدروكربونات غير القطبية .
درجة غليان الالديهايدات والكيتونات اعلى من درجة غليان الهيدروكربونات والايثرات .
درجة غليان الحوامض الكربوكسيلية اعلى من د درجة غليان المركبات الاخرى .
درجة غليان الامينات اعلى من درجة غليان المركبات غير القطبية .درجة غليان الامينات الاولية اعلى من درجة غليان الامينات الأولية اعلى من درجة غليان الامينات الثانوية والاخيرة اعلى من الثالثة .

9-7: حلول اسئلة الفصل السابع

ج س 7-1: جدول يتضمن اسم المركب والعائلة والمجموعة الوظيفية :

الصيغة	اسم المركب	العائلة	المجموعة الوظيفية
$CH_3 - CH_3$	ايثان	الالكانات	لاتوجد
$CH_3 - CH_2Cl$	كلورو ايثان	هاليدات الالكيل	C - Cl
$CH_3 - CH_2OH$	ايثانول	الكحولات	- OH
$CH_3 - O - CH_3$	ميثوكسي ميثان	الايثرات	- O -R
$CH \equiv CH$	الايثاين	الالكاينات	$C \equiv C$
$CH_2 = CH_2$	الايثين	الالكينات	C = C
CH_3COOH	حامض الايثانويك	الحوامض الكربوكسيلية	- COOH
CH_3COOCH_3	مثيل ايثانوات	الاسترات	- COOR
$CH_3C(=O)-H$	ايثانال	الالديهايدات	- C(=O) -
$CH_3 - C(=O) - CH_3$	البروبانون	الكيتونات	- C(=O) -
$CH_3CH_2 - NH_2$	امينو ايثان (اثيل امين	الامينات	$- NH_2$

س 7-2 انبوبتان اختبار تحتويان على سائلين احدهما 1 – هكسانول والاخرى هكسان . كيف تميز بين السائلين؟
الجواب : نضيف الى المركب المجهول فلز الصوديوم فعند تحرر غاز الهيدروجين وتكون كوكسيد الفلز يدل على ان المركب هو 1 – هكسانول وفي حالة عدم حصول تفاعل فان المركب هو الهكسان

س 7-3 : اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل تحضير المركبات التالية من المادة الاولية المذكورة واي مواد اخرى مناسبة .

1 – بروبانول من 1 – كلورو بروبان



أ -) $CH_3 - CH_2 - CH_2\text{-}Cl + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3 - CH_2 - CH_2\text{-}OH + KCl$

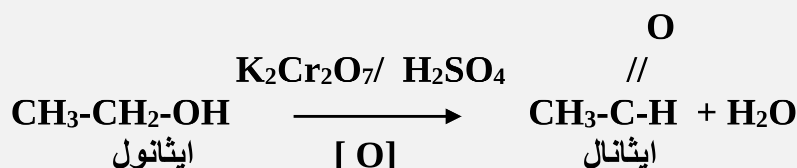
1 – كلورو بروبان   1 – بروبانول

الايثانول من الاثلين



ب) $CH_2 = CH_2 + H\text{-}OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3 - CH_2\text{-}OH$

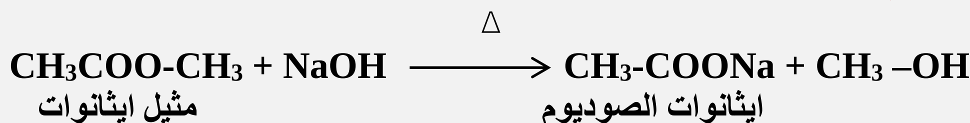
الايثانال من الاثانول

ج) 

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/\ H_2SO_4} CH_3\text{-}C(=O)\text{-}H + H_2O$$

ايثانول — ايثانال

ايثانوات الصوديوم من مثيل ايثانوات

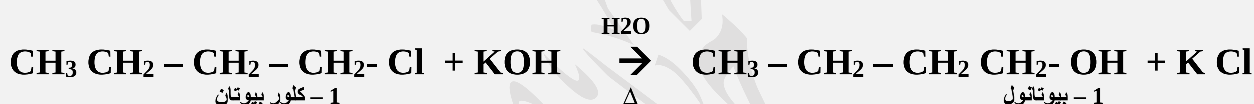
د) 

$$CH_3COO\text{-}CH_3 + NaOH \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}COONa + CH_3\text{-}OH$$

مثيل ايثانوات — ايثانوات الصوديوم

س 7-4 : يتوفر في المختبر كل من المركبين 1 – كلورو بيوتان و 1 – بيوتين ايهما تختار لتحضير 1 – بيوتانول ؟

جواب : نختار 1 – كلورو بيوتان لان الكحول المحضر من 1 – بيوتين هو كحول ثانوي



$$CH_3\ CH_2 - CH_2 - CH_2\text{- } Cl + KOH \xrightarrow[\Delta]{H2O} CH_3 - CH_2 - CH_2\ CH_2\text{- } OH + K\ Cl$$

1 – كلور بيوتان — 1 – بيوتانول



$$CH_3\ CH_2 - CH = CH_2 + HOH \xrightarrow{H2SO4} CH_3 - CH_2 - CH(OH)\ CH_3$$

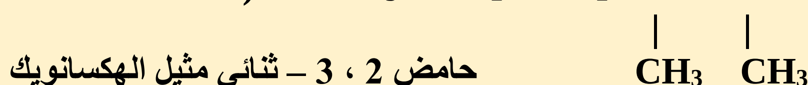
1 – بيوتين — 2 – بيوتانول

ج س7- 5 : اعطا اسماء المركبات العضوية (انظر ص293 من الكتاب) وفق نظام ايوباك

(1) $CH_3\text{- }(CH_2)_3COOH$ حامض البنتانويك	2) $CH_3\text{- }CH_2\text{ - }C(CH_3)_2\text{ - }CH_2\text{ - }OH$ 2 , 2 – ثنائي مثيل -1 – بيوتانول
3) $CH_3\text{- }CH_2 - CH_2\text{ - }CH_2 - CH_2 - Br$ 1 – برومو بيوتان	4) $CH_3\text{- }CH_2 - CH_2\text{ - }CH_2\text{- }NH_2$ 1 – امينو بيوتان
5) $CH_3\text{- }(CH_2)_2C(=O) - O\text{- }CH_3$ مثيل بيوتانوات	6) $CH_3\text{- }CH_2 - CH_2 - C(=O) - CH_2 - CH_3$ 3 – هكسانون
7) $CH_3\text{- }(CH_2)_4C(=O) - H$ هبتانال	8) $CH_3\text{- }CH_2 - CH_2 - C(=O) - CH_3$ 2 – بنتانون

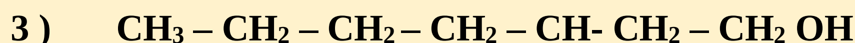
ج س 6-7 : ما الصيغة البنائية للمركبات العضوية

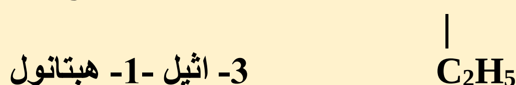


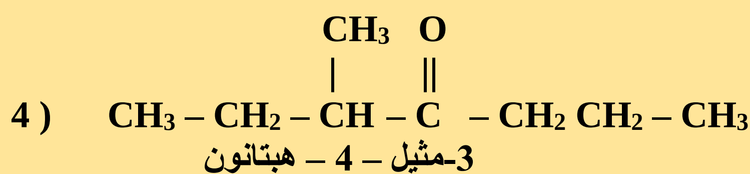


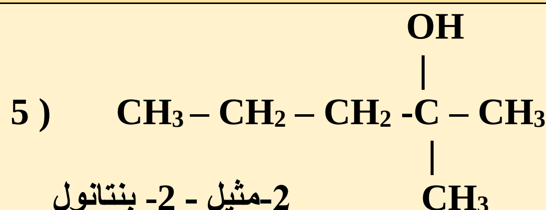


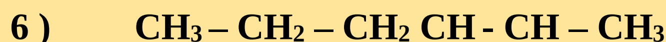
بيوتيل بيوتانوات





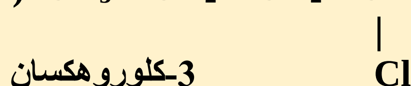


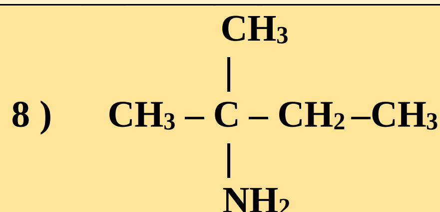




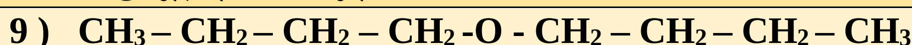




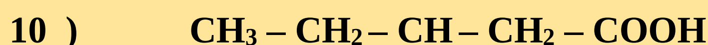




2-امينو – 2- مثيل بيوتان



ثنائي بيوتيل ايثر



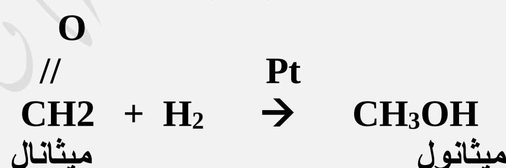


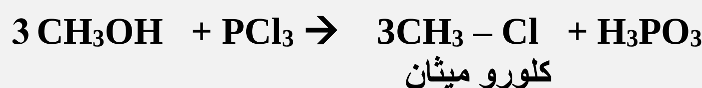
ج س 7 – 7

المركب	الصيغ المحتملة للمركب	المجموعة الوظيفية
C_2H_7N	امينو ايثان $CH_3- CH_2 - NH_2$ مثيل امينو ميثان $CH_3 – N(H) – CH_3$	$- NH_2$
C_4H_8O	$CH_3 – CH_2 – CH_2 – C(=O)- H$ بيوتانال 2 – مثيل بروبانال $CH_3 – CH(CH_3) – C(=O)- H$ 2 – بيوتانون $CH_3 – CH_2 – C(=O) – CH_3$	$- C(=O) -$
$C_4H_8O_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ حامض البياتنويك $CH_3 -CH(CH_3)-COOH$ حامض 2 – مثيل البروبانويك	$- COOH$
	مثيل بروانوات $CH_3–CH_2-COO\ CH_3$ اثيل ايثانوات $CH_3 -COO\ CH_2CH_3$	$- COO\ R$

سؤال : 7-8 : اكتب بالمعادلات الكيميائية التي تعبر عن التفاعلات الاتية

1) مبتدئاً بالميثانال حضر حامض الايثانويك



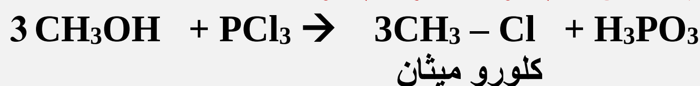








2) مبتدئا من الميثانول حضر الايثانول



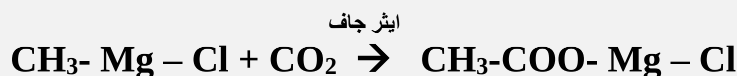
$$3\,CH_3OH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3-Cl + H_3PO_3$$

كلورو ميثان



$$CH_3Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3-Mg-Cl$$

كاشف كرينيارد



$$CH_3-Mg-Cl + CO_2 \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3\text{-}COO\text{-}Mg-Cl$$



$$CH_3\text{-}COO\text{-}Mg-Cl + HCl \xrightarrow{H2O} CH_3\text{-}COOH$$

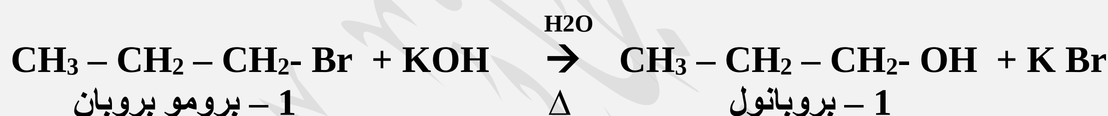
حامض الايثانويك



$$CH_3\text{-}COOH \xrightarrow[HCl]{LiAlH4} CH_3CH_2OH$$

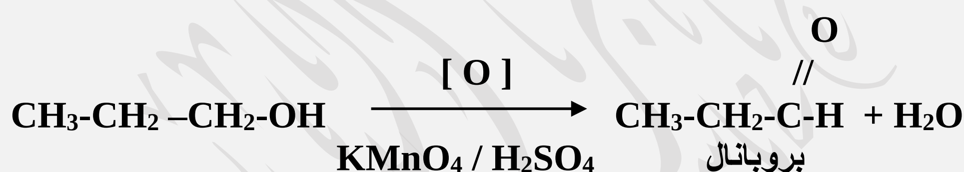
الايثانول

3) مبتدئا ببرومو بروبان حضر حامض البروبانويك



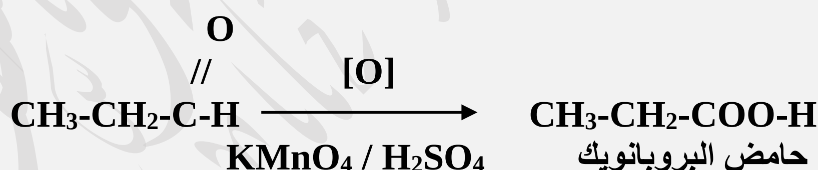
$$CH_3-CH_2-CH_2\text{-}Br + KOH \xrightarrow[\Delta]{H2O} CH_3-CH_2-CH_2\text{-}OH + K\,Br$$

1 – برومو بروبان ⠀⠀⠀⠀ 1 – بروبانول



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[KMnO_4\,/\,H_2SO_4]{[\,O\,]} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}\text{-}H + H_2O$$

بروبانال



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{//}}{C}\text{-}H \xrightarrow[KMnO_4\,/\,H_2SO_4]{[O]} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}H$$

حامض البروبانويك



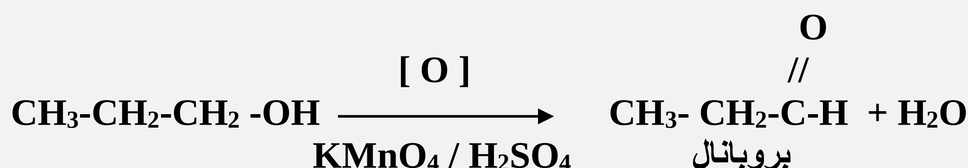
السؤال 7 - 9 : مركب عضوي قانونه العام $C_nH_{2n+2}O$ كتلته المولية 60 g/mol لايستجيب لكاشف لوكاس لكنه يتاكسد تماما , اكتب الصيغة الجزيئية والتركيبية للمركب , ثم اذكر التفاعل مع تسمية النواتج وكتابة القانون العام والمجموعة الفعالة لكل ناتج

الحل

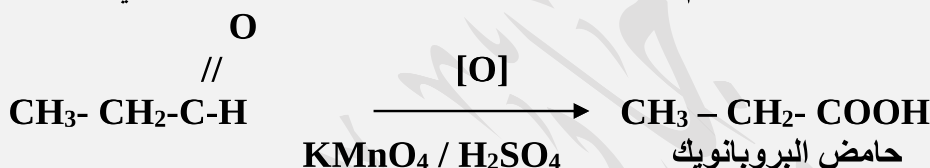
المركب العضوي حسب القانون العام المذكور هو اما كحول او ايثر ولما تاكسد تاكسدا تاما ولا يستجيب لكاشف لوكاس اذن المركب هو كحول اولي

$C_nH_{2n+2}O = 60$ $14n + 2 + 16 = 60$ $n = 3$

الصيغة الجزيئية هي C_3H_7OH والصيغة البنائية هي 1 – بروبانول $CH_3 – CH_2 - CH_2 – OH$

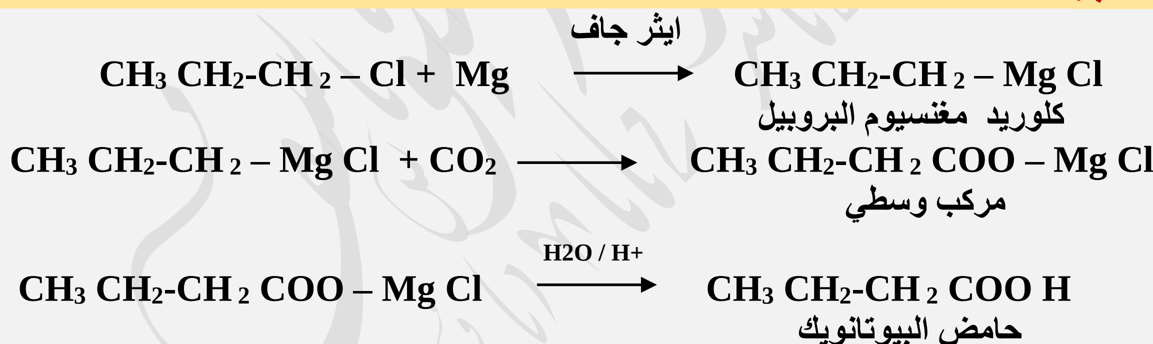


ناتج الاكسدة هو البروبانال والقانون العام له هو $C_nH_{2n}O$ والمجموعة العاملة فيه هي الكربونيل

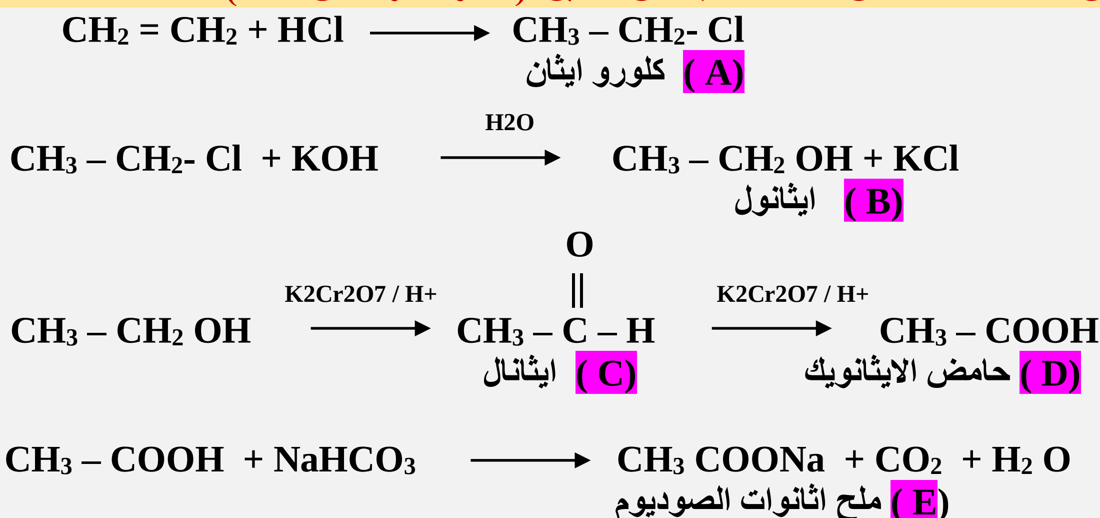


ناتج الاكسدة هو حامض البروبانويك والقانون العام له هو $C_nH_{2n}O_2$ والمجموعة العاملة هي مجموعة الكربوكسيل

س 7-11 : اكتب ممثلا بالمعادلات تحضير حامض البروبانويك باستخدام كاشف كرينيارد وهاليد الكيل مناسب:



ج س7- 12 : سلسلة من التفاعلات تبدأ من الاثلين (انظر للسؤال ص 295)



سؤال 7-10: اختر الإجابة الصحيحة

1 – عند تسخين الايثانول CH_3CH_2OH مع حامض الكبريتيك المركز ينتج المركب العضوي :

أ) $CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$ ب) $CH_2{=}CH_2$ ج) CH_3COOH د) CH_3-CH_3

الجواب : ب

2 – المركب الناتج من اكسدة المركب 2 – بروبانول باستخدام $K_2Cr_2O_7$ في وسط حامضي هو :

أ) بروبانال ب) بروبانون ج) بروبين د) حامض البروبانويك

الجواب : ب

3 – عند اختزال البروبانال بوساطة H_2 وبوجود Ni فان المركب الناتج :

أ) حامض البروبانويك ب) 1 – بروبانول ج) 2 – بروبانول د) بروبانون

الجواب : ب

4 – الغاز الناتج من تفاعل فلز الصوديوم مع كحول الايثانول :

أ) CO_2 ب) O_2 ج) CO د) H_2

الجواب : د

5 – عند اضافة ملغم (الزئبق – خارصين) الى الايثانال بوجود حامض HCl ينتج :

أ) كحول اولي ب) كحول ثانوي ج) كحول ثالثي د) ألكان

الجواب : د

6 – الغاز الناتج من تفاعل حامض الايثانويك مع كاربونات الصوديوم الهيدروجينية هو :

أ) H_2 ب) CO_2 ج) O_2 د) CO

الجواب : ب

7 – يستخدم كاشف لوكاس (اللامائي $HCl / ZnCl_2$) للتمييز بين :

أ) الكحولات الاولية والثانوية والثالثية . ب) الالديهايدات والكيتونات . ج) الامينات الاولية والثانوية .

الجواب : أ

8 – عدد الصيغ البنائية المحتملة للمركب $C_3H_6Br_2$ هو :

أ) 2 ب) 3 ج) 4 د) 5

الجواب : ج

9 – تتكون المرآة الفضية نتيجة مفاعلة محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ لاحد المركبات التالية وهو ما يدعى كاشف تولن .

أ) كيتون ب) الديهايد ج) كحول ثالثي د) الكان

الجواب : ب

10 – اي من المركبات التالية تتفاعل مع محلول فهلنك :

أ) $CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}-OCH_3$ ب) $CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}-H$ ج) $CH_3\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$ د) $CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-CH_3$

الجواب : ب

11 – نوع التفاعل الذي يحول البروبانون الى 2 – بروبانول يسمى تفاعل :

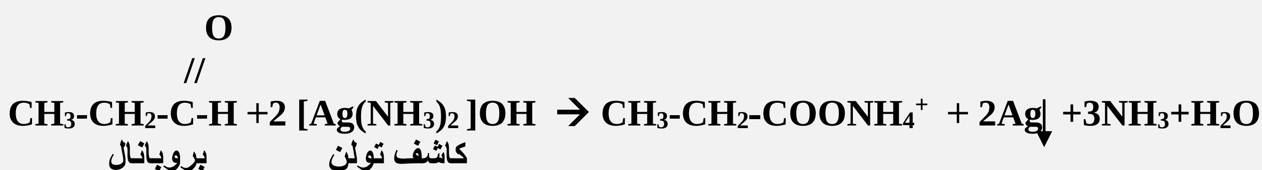
أ) تأكسد ب) حذف ج) اختزال د) استبدال

الجواب : ج

ج س 13-7 : كيف تميز مختبريا بين كل زوج من المركبات الاتية :

1) بروبانال وبروبانون

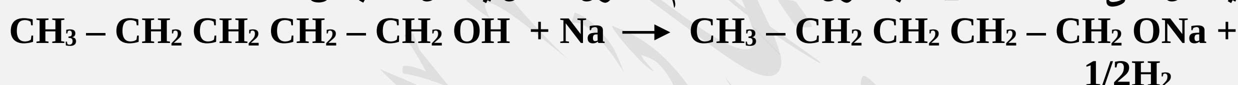
وللتمييز بينهما نعامل المركب المجهول بكاشف تولن $[Ag(NH_3)_2]OH$ ظهور راسب من الفضة بشكل مرآة فضية يدل على أن المجهول بروبانال أما عند عدم ظهورها فيدل على أن المجهول بروبانون .





2) 1 – بنتانول و بنتان

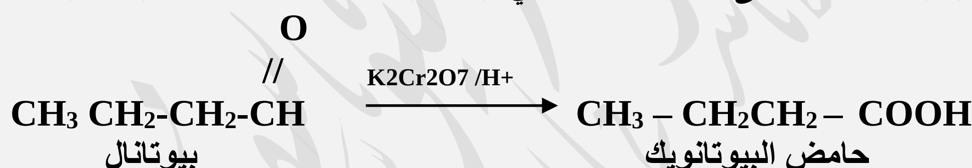
وللتمييز بينهما نضيف للمركب المجهول فلز الصوديوم تكون كوكسيد صوديوم وتحرير غاز الهيدروجين يستدل على انه 1 – بنتانول اما عند عدم حصول تفاعل يستدل انه بنتان





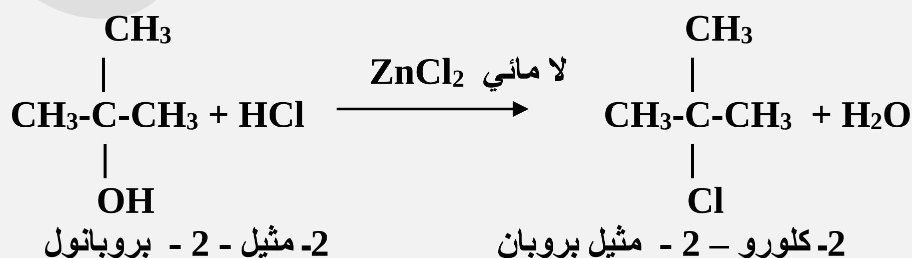
3) بيوتانال وحامض البيوتانويك

البيوتانال الدهايد يمكن اكسدته الى حامض كربوكسلي بينما لايمكن اكسدة حامض البيوتانويك

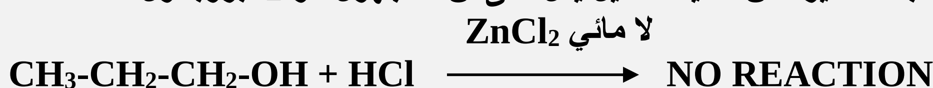


4) 2 - 2 – مثيل – 2 – بروبانول و 1 - بروبانول

نعامل الكحول المجهول مع كاشف لوكاس فعند ظهور طبقة متميزة مباشرة من هاليد الالكيل فيدل ذلك على أن المجهول هو 2- مثيل - 2 - بروبانول

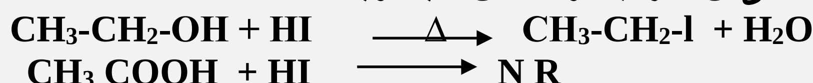


أما عند عدم ظهور طبقة متميزة من هاليد الالكيل يدل على أن المجهول هو 1- بروبانول .



5) الايثانول وحامض الايثانويك

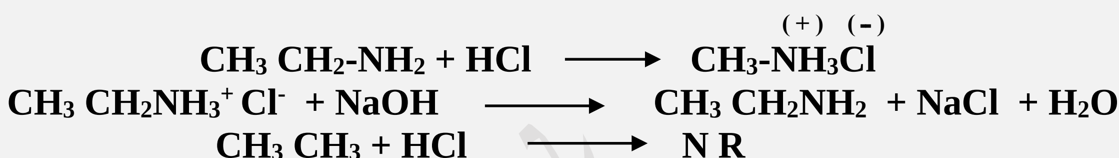
نعامل المركب المجهول مع هاليد الهيدروجين تكون هاليد الالكيل يدل على ان المركب هو كحول وعند عدم حصول تفاعل دل على ان المركب هو حامض الايثالنويك



$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + HI \xrightarrow{\Delta} CH_3\text{-}CH_2\text{-}I + H_2O$$
$$CH_3COOH + HI \longrightarrow N\ R$$

6) اثيل امين والايثان

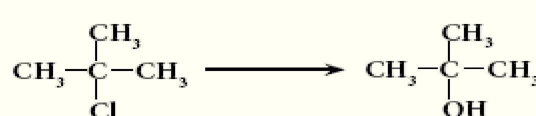
عند معاملة المركب المجهول مع حامض HCl وتكون ملح الامين الذي عند معاملته مع هيدروكسيد الصوديوم يمكن استرجاع الامين الا صلي يدل على ان المركب هو اثيل امين بينما عند عدم حصول تفاعل يدل على ان المركب هو الايثان



$$CH_3CH_2\text{-}NH_2 + HCl \longrightarrow \overset{(+)}{CH_3\text{-}NH_3}\overset{(-)}{Cl}$$
$$CH_3CH_2NH_3^+Cl^- + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + NaCl + H_2O$$
$$CH_3CH_3 + HCl \longrightarrow N\ R$$

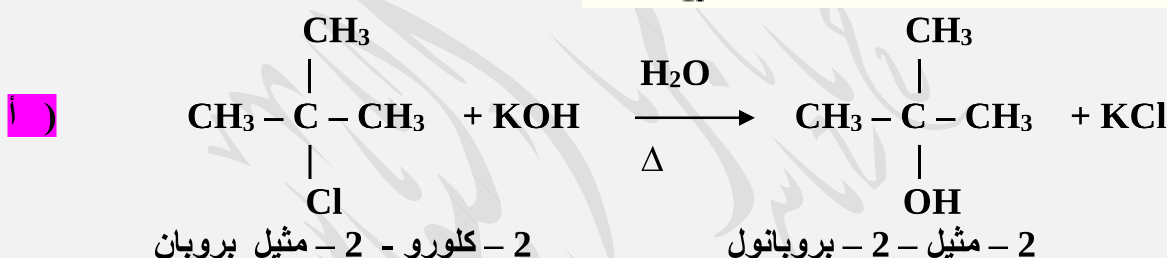
سؤال 7-14: وضح بمعادلات كيميائية كيف تحدث التحولات الاتية :

أ)



$$CH_3\text{-}C(CH_3)(Cl)\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}C(CH_3)(OH)\text{-}CH_3$$

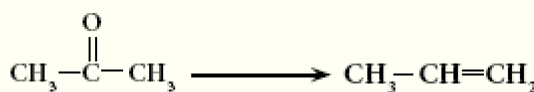
أ)



$$CH_3-C(CH_3)(Cl)-CH_3 + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3 + KCl$$

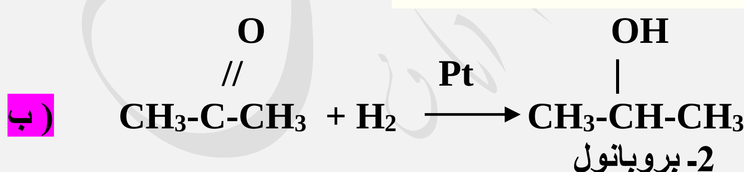
2 – كلورو - 2 – مثيل بروبان   2 – مثيل – 2 – بروبانول

ب)



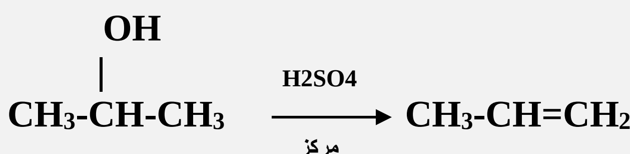
$$CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2$$

ب)



$$CH_3\text{-}\overset{O}{\overset{//}{C}}\text{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{CH}}\text{-}CH_3$$

2- بروبانول

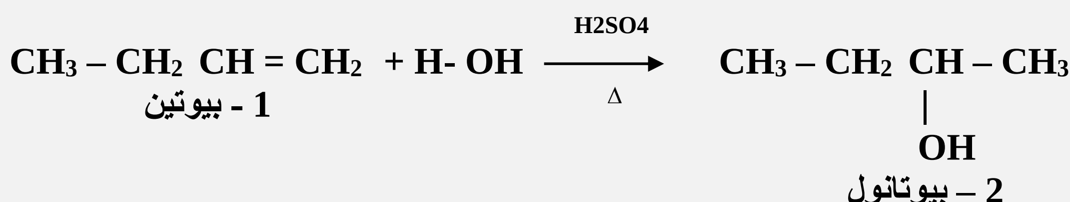


$$CH_3\text{-}\overset{OH}{\overset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{مركز}]{H_2SO_4} CH_3\text{-}CH{=}CH_2$$

ج)



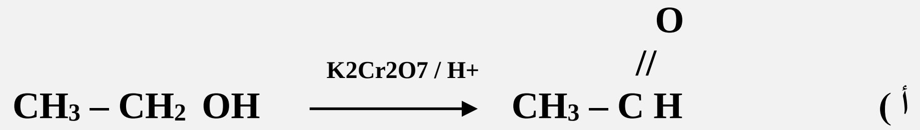
2 – بيوتانول ⟵ 1 – بيوتين

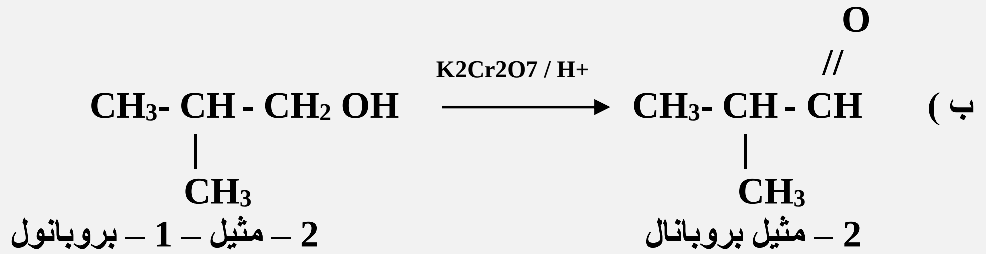


$$CH_3-CH_2\ CH=CH_2 + H\text{-}OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-CH_2\ \underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

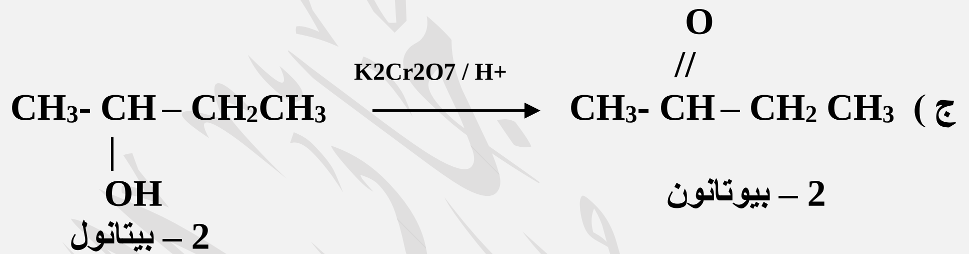
1 - بيوتين   2 – بيوتانول

سؤال 7-15: اكتب الاسم والصيغة البنائية للكحول الذي يتأكسد ليعطي
أ) ايثانال   ب) 2-مثيل بروبانال   ج) 2-بيوتانون





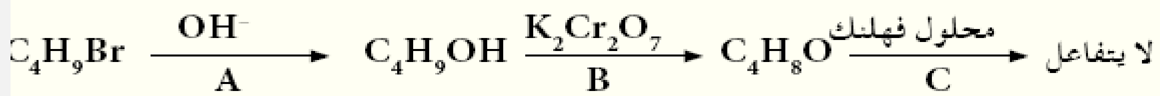
2 – مثيل – 1 – بروبانول   2 – مثيل بروبانال



2 – بيوتانون

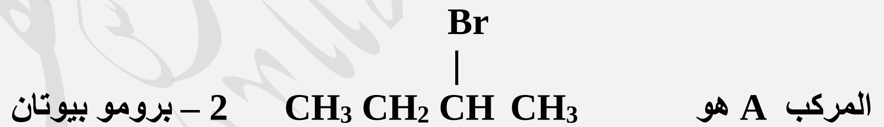
2 – بيتانول

سؤال 7-16: ادرس مخطط التفاعل التالي واجب عن الأسئلة التي تليه



أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من A و B و C   (ب) اعط أسماء كل من A و B و C
ج) ايهما اعلى درجة غليان C أم B ولماذا ؟   (د) اكتب صيغة بنائية أخرى للمركب B لا يتاكسد بوساطة $K_2Cr_2O_7$ المحمضة .

المركب A هو



2 – برومو بيوتان

المركب B هو



2 – بيوتانول

المركب C هو



2 – بيوتانون

ج) المركب B (2 – بيوتانول) اعلى درجة غليان بسبب قابلية الكبيرة على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاته مقارنة بالمركب C (2 – بيوتانون) الذي ليس له القدرة على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاته

د) الصيغة الاخرى للمركب B التي لا يتاكسد فيها



2- مثيل – 2 – بروبانول

17-7 يتفاعل اثنان من المركبات الواردة ادناه في وسط حامضي، لينتج مركب له رائحة مقبولة وصيغته $C_4H_8O_2$، حدد المركبين، ومثل التفاعل الحاصل بينهما بمعادلة كيميائية.



CH_3CH_3 ، CH_3CH_2OH ، CH_3CHO ، CH_3COOH ، $CH_3CH_2OCH_3$

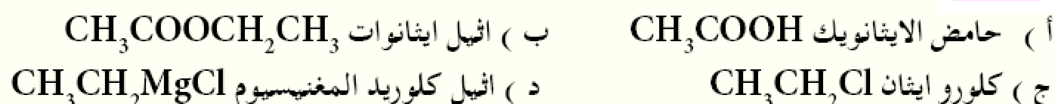
المركبان هما $CH_3-CH_2\ OH$ والمركب $CH_3\ COOH$

والتفاعل الحاصل بينهما هو :



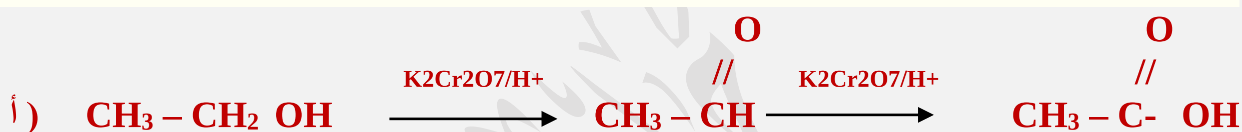
$$CH_3-CH_2\ OH + CH_3\ COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3\ COO\ CH_2-CH_3 + H_2O$$

18-7 اكتب معادلات كيميائية تبين تحضير المواد التالية، مبتدئاً من الايثانول وأي مواد غير عضوية او عضوية مناسبة.



أ) حامض الايثانويك CH_3COOH ب) اثيل ايثانوات $CH_3COOCH_2CH_3$

ج) كلورو ايثان CH_3CH_2Cl د) اثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl



أ) $CH_3-CH_2\ OH \xrightarrow{K2Cr2O7/H+} CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}H \xrightarrow{K2Cr2O7/H+} CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}-\ OH$



ب) $CH_3-CH_2\ OH + CH_3\ COOH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3\ COO\ CH_2-CH_3 + H_2O$



ج) $CH_3-CH_2\ OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} CH_3-CH_2-Cl + H_3PO_3$



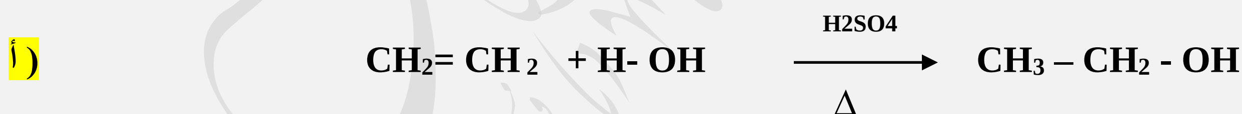
د) $CH_3-CH_2\ OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بريدين}} CH_3-CH_2-Cl + H_3PO_3$



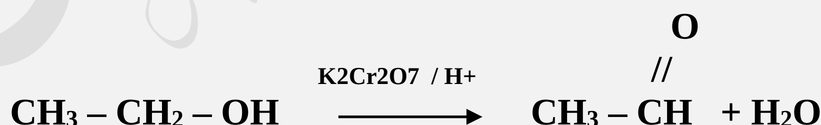
$CH_3-CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3-CH_2-Mg\ Cl$

سؤال 7-10: مبتدأً من الاثلين بين بالمعادلات تحضير كل من :

(أ) الايثانال (ب) اثيل كلوريد المغنسيوم (ج) اثيل هكسانوات



أ) $CH_2=CH_2 + H-OH \xrightarrow[\Delta]{H2SO4} CH_3-CH_2-OH$



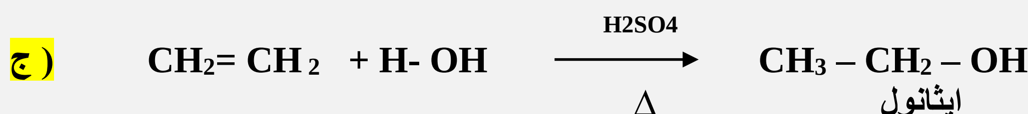
$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{K2Cr2O7\ /\ H+} CH_3-\overset{\overset{O}{//}}{C}H + H_2O$



ب) $CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl$



$CH_3-CH_2-Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3-CH_2-Mg\ Cl$



ج) $CH_2=CH_2 + H-OH \xrightarrow[\Delta]{H2SO4} CH_3-CH_2-OH$ ايثانول

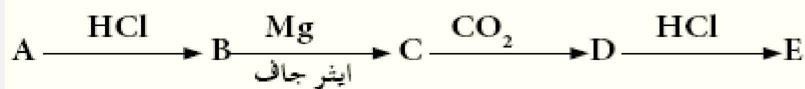


$CH_3-CH_2-OH + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$



$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3$

سؤال 7-20: استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية E,D,C,B,A في مخطط التفاعلات التالية اذا علمت ان A مركب عضوي يحوي على ثلاث ذرات كاربون .



الجواب:

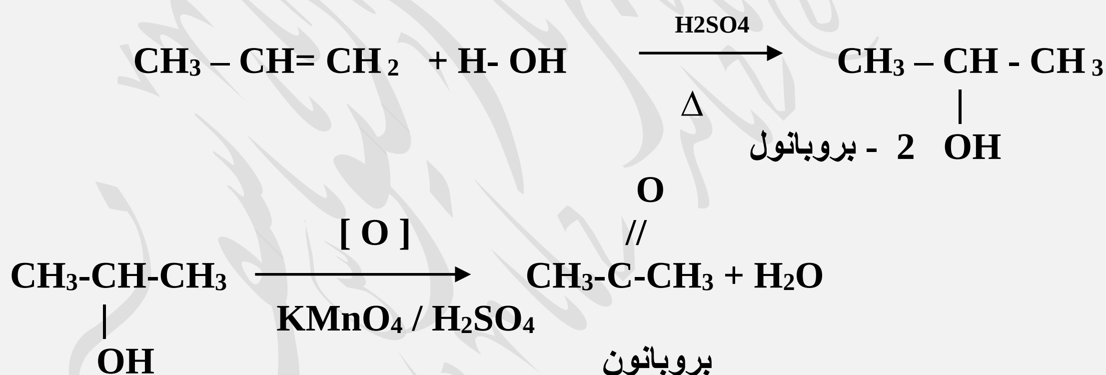
A	B	C
$CH_3-CH=CH_2$ بروبين	Cl | $CH_3-CH-CH_3$ 2 – كلورو بروبان	$CH_3-CH-Mg-Cl$ | CH_3 كلوريد المغنسيوم الايزوبروبيل

D	E	
$CH_3-CH-COO-MgCl$ | CH_3	$CH_3-CH-COOH$ | CH_3 حامض 2-مثيل بروبانويك	

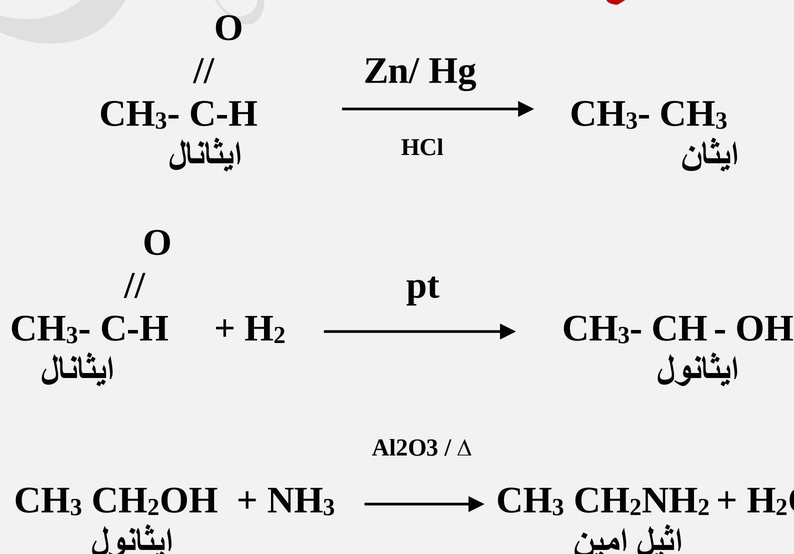
سؤال 7-21: عبر بصيغ تركيبية وبالمعادلات الكيميائية لكل من :

1) التحلل المائي للبروبين بوجود حامض الكبريتيك ثم اكسدة الناتج
2) مبتدئاً بالايثانال وما تحتاج اليه حضر الايثان وكذلك اثيل الأمين

1- التحلل المائي للبروبين بوجود حامض الكبريتيك ثم اكسدة الناتج



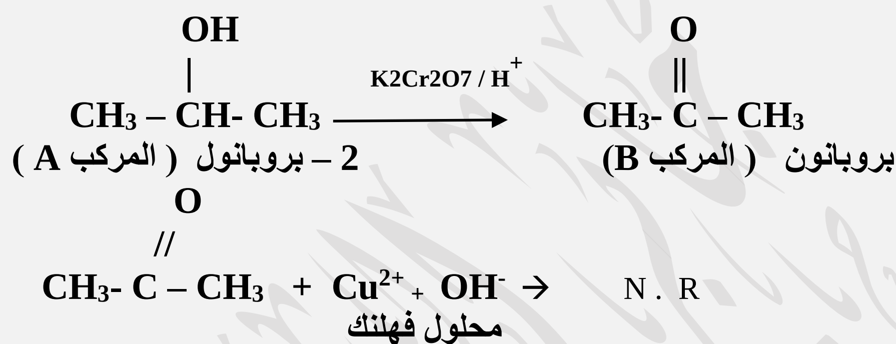
2- مبتدئا بالايثانال وماتحتاج اليه حضر الايثان وكذلك أثيل امين



سؤال 7-22: يتكون المركب A من ثلاث ذرات كربون يتأكسد ليعطي المركب B وهذا بدوره لا يعطي كشف محلول فهلنك وعند تفاعل المركب A مع فلز الصوديوم ينتج المركب C ، اما اذا اختزل المركب B فانه يعطي المركب A (أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من A و B و C (اكتب المعادلات الكيميائية لتكوين المركبات A و B و C .

المركب C	المركب B	المركب A هو كحول ثانوي
ONa | CH_3- CH – CH_3 2 – بروبوكسيد الصوديوم	O // CH_3- C – CH_3 بروبانون	OH | CH_3 – CH- CH_3 2- بروبانول

اولا / معادلة تكوين المركب B من المركب A



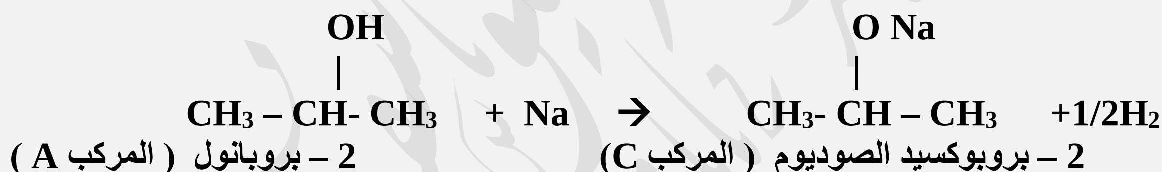
CH_3 – CH(OH)- CH_3 $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7 / H^+}$ CH_3- C(=O) – CH_3

2 – بروبانول (المركب A) → بروبانون (المركب B)

CH_3- C(=O) – CH_3 + Cu^{2+} + OH^- → N . R

محلول فهلنك

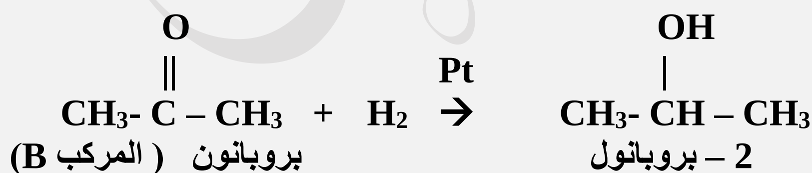
ثانيا / معادلة تكوين المركب C من المركب A



CH_3 – CH(OH)- CH_3 + Na → CH_3- CH(ONa) – CH_3 +1/2H_2

2 – بروبانول (المركب A) → 2 – بروبوكسيد الصوديوم (المركب C)

ثالثا / معادلة تكوين المركب A من المركب B



CH_3- C(=O) – CH_3 + H_2 $\xrightarrow{Pt}$ CH_3- CH(OH) – CH_3

بروبانون (المركب B) → 2 – بروبانول

اسئلة اثرائية

س1/ ما الصيغ البنائية المحتملة لهاليد الكيل صيغته العامة $C_nH_{2n+1}Br$ وكتلته المولية (137 g/mol)
(C = 12 , H = 1 , Br = 80)

س2 / مبتدئاً من غاز الاثيلين وكل ما تحتاج اليه حضر كل من
أ – الايثانول ب - كلورو ايثان ج- بروميد المغنسيوم الاثيلي

س3 / كيف يمكنك اجراء التحويلات الاتية مختبريا :
1 – كلورو – 2 مثيل بروبان الى 2 – برومو – 2 – مثيل بروبان
1 – يودو بيوتان الى 2 - كلورو بيوتان

س 4 : اكتب تفاعل إضافة HCl مرة الى 1-بيوتين والى 2- بيتين مرة أخرى .

س5 : تتفاعل هاليدات الالكيل مع .... لتعطي كاشف كرينيارد وتتفاعل مع KOH المائي لتعطي ....وتتفاعل مع KOH الكحولي لتعطي ....(ج / فلز المغنسيوم , . كحولات , الكين)

س 6 : مبتدأ من 2 – برومو بروبان حضر :
(1)بروبين (2) 2 – بروبانول (3) بروميد مغنسيوم الايزو بروبيل

س7 / كيف تميز مختبريا بين الايثانول و 2 – بروبانول (تلميح : كاشف لوكاس او الاكسدة)

س8 / كيف تميز مختبريا بين البروبانول والبروبان (تلميح : التفاعل مع فلز الصوديوم)

س8 : مبتدأ من الايثوكسي ايثان كيف يمكنك اجراء التحولات الى المركبات العضوية الاتية :
(1) اثلين (2) ايثانول (3) كلورو ايثان (4) ايثوكسي – 2 - مثيل بروبان

س9 : من البروبين حضر ميثوكسي بروبان
س 10 : من 1 – بروبانول حضر ايثوكسي بروبان
س11 : من بروبوكسي بروبان حضر 1 – بروبانول
س 12 : كيف تميز بين الاصناف الاتية :
(1) 1 – بيوتانول و البيوتان
(2) الايثانول و الايثوكسي ايثان
(3) 1 – بروبانول و 2 – بروبانول
(4) الايثوكسي ايثان والايثان
(5) البيوتانال والبيوتانون

س 13 : مبتدأ من ايثر مناسب وكل ما تحتاجه كيف يمكنك الحصول على بروميد مغنسيوم اثيلي ؟
س 14 : اكتب بصيغ بنائية تفاعل ميثوكسي ميثان مع حامض الكبريتيك المركز البارد مرة ومع حامض الكبريتيك المخفف الساخن مرة ثانية .

س15/ اكتب بصيغ بنائية جميع الاسترات ذات الكتلة المولية 88غم \ مول (C = 12 H = 1 و O= 16
س16/ مالفرق بين تفاعل الاسترمع المحلول المائي المحمض وتفاعله مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم
س17/ للصيغة $C_3H_6O_2$ صنفان مختلفان اكتب الصيغة التركيبية مع التسمية لكل مركب من مركبات هذين الصنفين . و أيهما يغلي بدرجة حرارية أعلى ؟ ولماذا ؟

س 18: مبتدئاً من البروبين حضر(1) 2- امينو بروبان (2) 2 – ايثوكسي بروبان (3) ايزو بروبيل بروبانوات .

س 19 : مبتدا من الايثانول حضر (1) الايثانال (2) الايثانويك (3) الايثان
س 20 : مبتدا من كلوريد الاثيل حضر (1) ثنائي اثيل ايثر (2) حامض البروبانويك
س21: من هاليد الكيل مناسب حضر حامض البروبانويك
س 21 : اكتب بمعادلات كيميائية معاملة كلوريد الاستيل مع (1) اثيل امين (2) الايثانول

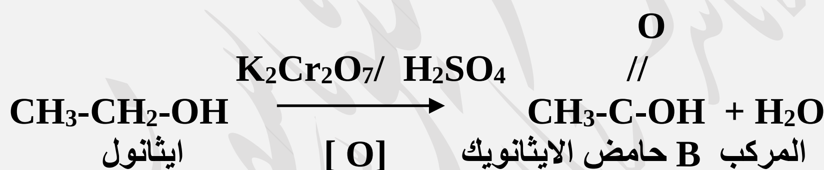
س 22 : اجري التحويلات الاتية
1- كيتون الى الكان
2- امين الى اميد
3- ايثر الى كحول
4- كحول الى حامض كربوكسيلي

س 23: مركب عضوي Aيحتوي على ذرتي كربون يتفاعل مع فلز الصوديوم مطلقا غاز الهيدروجين ولدى اكسدته كليا بوجود دايكرومات البوتاسيوم في وسط حامضي تكون المركب العضوي B فوجد ان محلول المركب يغير ورقة زهرة الشمس الى الاحمر كما انه يتفاعل مع كربونات الصوديوم الهيدروجينية مطلقا غاز CO2 , لدى تسخين مزيج من المركبين A و B بوجود قطرات من حامض مركز قوي تكون المركب العضوي C المتميز برائحته العطرة
أ – اكتب الصيغ البنائية للمركبات A. B . C
ب – اكتب معادلات التفاعل الحاصلة
الجواب
المركب A يتفاعل مع فلز الصوديوم ويمكن اكسدته فهو كحول



$$CH_3CH_2\,OH + Na \rightarrow CH_3CH_2\,O\,Na + 1/2\,H_2$$

المركب A (كحول الايثانول) ايثوكسيد الصوديوم



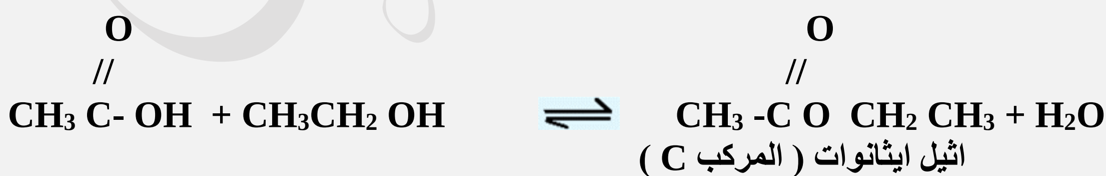
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[\text{[O]}]{K_2Cr_2O_7/\ H_2SO_4} CH_3\text{-}C(=O)\text{-}OH + H_2O$$

ايثانول المركب B حامض الايثانويك



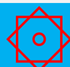
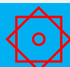
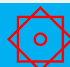
$$CH_3\,COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COO\,Na + CO_2 + H_2O$$

ايثانوات الصوديوم



$$CH_3\,C(=O)\text{-}\,OH + CH_3CH_2\,OH \rightleftharpoons CH_3\,\text{-}C(=O)\,O\ CH_2\,CH_3 + H_2O$$

اثيل ايثانوات (المركب C)

2020

الفصل الثامن

الكيمياء الحياتية

الفرع الاحيائي

جابر اليوسف

8-1: المقدمة

الكيمياء الحياتية Biochemistry

علم يعنى بكيمياء التراكيب الحيوية في جسم الكائن الحي ، ويدرس التغيرات الكيميائية التي تحدث فيه وهذه الدراسة تربط بين المجال الكيميائي والمجال الحيوي الوظيفي للمخلوقات الحية .

8-2: الكربوهيدرات

مركبات عضوية تتركب من كربون وهيدروجين واوكسجين ونسبة الاوكسجين فيها مرتفعة ، حيث ترتبط كل ذرة كربون بالذرات المكونة لجزيئات الماء وهي $(CH_2O)_n$ ، وقد جاءت تسمية الكربوهيدرات على ضوء ذلك أي اشتقت من كربون وماء (هيدريت) .

اقسام الكربوهيدرات :

1 – كربوهيدرات بسيطة : مركبات حلوة المذاق و تذوب في الماء توجد بأشكال متبلورة ذات كتل مولية معروفة ،غالبا ما تكون على شكل سلاسل كربونية مستمرة قابلة لتشكيل جزيئات ذات سلاسل حلقية حيث يكون التركيبان الحلقي والمستمر في حالة اتزان مستمر وتشمل السكريات الاحادية والثنائية والثلاثية .

2 - كربوهيدرات معقدة: وهي مركبات عديدة التسكر مثل النشأ والكلايكوجين والصموغ النباتية والسيليلوز.

انواع الكربوهيدرات المهمة:

اولا : كربوهيدرات احادية السكر (سكريات احادية) مثل كلوكوز و فركتوز .
ثانيا : كربوهيدرات ثنائية السكر (سكريات ثنائية) مثل سكروز و مالتوز و لاكتوز .
ثالثا : كربوهيدرات متعددة التسكر (سكريات متعددة) مثل النشأ والسليلوز .

اولا : كربوهيدرات احادية السكر (سكريات احادية) تعد ابسط الكربوهيدرات وصيغتها الجزيئية $C_6H_{12}O_6$

أ – سكر الكلوكوز

يعد من الكربوهيدرات أحادية التسكر وهو عبارة عن بلورات صلبة له درجة غليان عالية يوجد في الطبيعة او الدم وفي فاكه العنب لذا يسمى سكر العنب . صيغته الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ أو $C_6(H_2O)_6$ وشكله البنائي يتوقف على الحالة التي يوجد فيها. وصيغته البنائية المفتوحة تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة الديهايد واحدة .

وجوده :

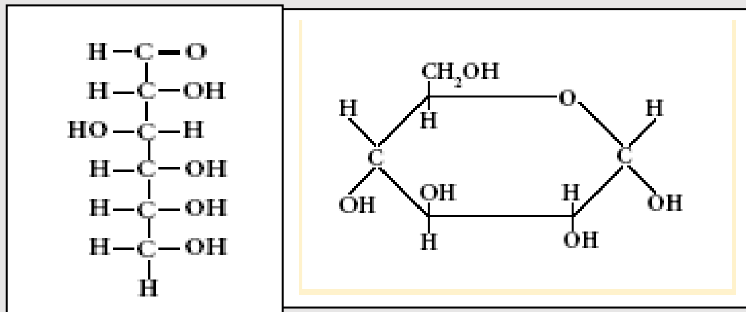
يوجد في الطبيعة وفي الدم وفي فاكهة العنب .

استعمالاته :

- يستعمل طبيا في تغذية المرضى واسعافهم خلال العمليات الجراحية .
- في الحالات التي لا يتناول فيها المريض غذاءً كافيا عن طريق الفم .

الصيغة الجزيئية والصيغة البنائية

الصيغة الجزيئية للكلوكوز هي $C_6H_{12}O_6$ اما صيغته البنائية فانه ياخذ شكلا على الحالة التي يوجد فيها فقد يكون بشكل سلسلة مفتوحة او قد يكون بشكل سلسلة مغلقة .



الطبيعة الكيميائية للشكل الحلقي عبارة ايثر حلقي يحتوي على عدد من مجاميع الهيدروكسيل . بينما طبيعة الشكل المفتوح عبارة عن الديهايد يحتوي على مجموعة من مجاميع الهيدروكسيل . ويعتمد تفسير الصفات الاساسية للكلوكوز بناء على شكل الجزيء .

علل : استعمال الشكل المفتوح للكلوكوز .

الجواب/ لان تفاعلاته الكيميائية معظمها تجري في المحاليل المائية وعادة يوجد الكلوكوز بشكلة المفتوح في الوسط السائل اضافة الى سهولة تمثيله و فهم التفاعلات على اساس شكله المفتوح .

صفات الكلوكوز

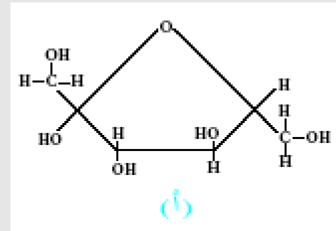
- بلورات صلبة .
- درجة غليانه عالية بسبب وجود الاواصر الهيدروجينية البينية بين جزيئات الكلوكوز .
- يذوب جيدا في الماء بسبب قدرته على تكوين اواصر هيدروجينية بينه وبين جزيئات الماء .
- قطبيته عالية بسبب وجود مجاميع الهيدروكسيل وذرات الهيدروجين في تركيب الجزيئة .
- صفاته الكيميائية تشبه صفات الكحولات والالديهايدات بسبب احتواء صيغته البنائية المفتوحة على مجموعة هيدروكسيل ومجموعة الديهايد واحدة .
- يتاكسد مع محلول تولن ومحلول فهلنك بسبب احتواء صيغته البنائية المفتوحة على مجموعة الديهايد واحدة.

ب- سكر الفركتوز (سكر الفواكه)

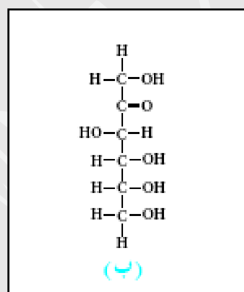
ويعد من الكربوهيدرات أحادية التسكر يوجد في العسل ومعظم الفواكه لذا يسمى بسكر الفواكه صيغته الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ أو $C_6(H_2O)_6$ تتشابه خواصه الفيزيائية مع سكرالكلوكوز وصيغته البنائية المفتوحة تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كيتون واحد .

الصيغة الجزيئية والصيغة البنائية

الصيغة الجزيئية للفركتوز هي شبه الصيغة الجزيئية للكلوكوز أي $C_6H_{12}O_6$
الصيغة البنائية تتمثل بشكلين صيغة بنائية مفتوحة واخرى مغلقة



(أ)



(ب)

نلاحظ ان شكله المغلق يحتوي على مجاميع هيدروكسيل اضافة الى مجموعة - C – O – C - بينما شكله المفتوح يحتوي على مجاميع هيدروكسيل اضافة الى مجموعة الكربونيل الكيتونية .

علل : يكتسب الفركتوز تفاعلات مثيلة لتفاعلات الكحولات والكيتونات .

ج / بسبب وجود عدد من مجاميع الهيدروكسيل ومجموعة الكربونيل الكيتونية .

الخواص الفيزيائية

نظرا للتشابه في الصيغة البنائية مع الكلوكوز فخواصه الفيزيائية تتشابه مع الخواص الفيزيائية للكلوكوز

علل / يصنف الفركتوز على انه من السكريات المختزلة رغم انه كيتونا ..

ج/ ان وجود مجاميع الهيدروكسيل الى جانب مجموعة الكربونيل الكيتونية يكسبه تفاعلات مثيلة لتفاعلات الكحولات والكيتونات وقابليته للتاكسد بمحلول فهلنك او كاشف تولن التي يخالف فيها الكيتونات .

سؤال / التركيب الكيميائي للكلوكوز هو .... بينما الفركتوز فهو ....

ج / الديهايد متعدد الهيدروكسيل , كيتون متعدد الهيدروكسيل

س -اذكر المجموعة الوظيفية المميزة لسكرالكلوكوز ولسكرالفركتوز في صيغته البنائية المفتوحة والمغلقة ؟

س – كيف تختلف صيغة الكلوكوز البنائية المفتوحة عن صيغة الفركتوز البنائية المفتوحة ؟

ثانيا : الكربوهيدرات ثنائية التسكر

يتكون جزيء هذا النوع من ارتباط جزيئتين من السكر الاحادي متماثلتين او مختلفتين مثل سكر القصب

سكر القصب او السكروز :

يعد من الكربوهيدرات ثنائية التسكر يستخلص من نبات القصب لذا سمي بسكر القصب . صيغته الجزيئية هي $C_{12}H_{22}O_{11}$ يتكون من جزيء الكلوكوز وجزيء الفركتوز مرتبطين ببعضهما باصرة كلايكوسيدية تنشأ بعد فقدان جزيئة ماء . الا انه من السهل تحلله الى كلوكوز وفركتوز في عمليات الهضم التي تحدث في اجسامنا .

علل : يعتبر السكروز من السكريات ثنائية التسكر .

ج : لان الجزيء الواحد منه يتكون من جزيء كلوكوز وجزيء فركتوز يرتبطان باصرة كلايكوسيدية تنشأ بعد انتزاع جزيئة ماء .

ثالثا :الكربوهيدرات متعددة التسكر :

تعد بوليمر ضخما للسكريات الاحادية مثل النشأ والسليلوز .

أ – النشأ

يعد من الكربوهيدرات متعددة التسكر جزيئتها تنشأ من وحدات من الكلوكوز يتم ارتباطها من خلال فك الاصرة الثنائية في الكربونيل وتكوين بوليمر من جزيئات الكلوكوز .

ب : السليلوز

ويعد من الكربوهيدرات متعددة التسكر ، ويتكون من بوليمر ضخم للكلوكوز ويختلف عن النشأ في الشكل والخواص بسبب اختلاف عدد وحدات الكلوكوز المكونة لكل منها واختلاف ترابطها مع بعضها وتعتبر الياف المواد الخشبية وقشور بعض اثمار الفاكهة مثل التمر المصدر الطبيعي له .

سؤال: يمكن تفكيك النشأ اوالسليلوز الى وحداته الاساسية بفعل........ او .... ج/(حوامض اوانزيمات)

سؤال : يعتبر .(الكلوكوز , الفركتوز , السكروز) الوحدة الاساسية للسليلوز .

سؤال : يعتبر (الكلوكوز , السكروز) مونيمر لبوليمر السليلوز او النشأ .

كيف تكشف عن النشا ؟

يتم باضافة قطرات من محلول النشأ المائي الى محلول اليود في يوديد البوتاسيوم . ظهور اللون الازرق دلالة على ان المادة المضافة هي النشأ .

علل : ظهور محلول اليود باللون الازرق بعد اضافة محلول النشأ اليه .

ج : بسبب ارتباط جزيئات النشأ مع جزيئات اليود في محلول اليود فيتكون مركب ذا لون ازرق

3-8: البروتينات

تعريف البروتينات :

مواد عضوية غير بسيطة معقدة التركيب ومتكونة من وحدات الاحماض الامينية مرتبطة باواصر خاصة تسمى الببتيدات وتتكون من عناصر اساسية تشمل الكربون والهيدروجين والاوكسجين والنتروجين واحيانا عناصر الكبريت والفسفور والحديد والنحاس بنسب متفاوتة . تشكل البروتينات المكون الاساسي للانسجة الحيوانية والنباتية تركيبا ووظيفة فهي تقوم بتحفيز التفاعلات الكيميائية الحياتية كأنزيمات كما تنظم هذه التفاعلات كهورمونات اضافة الى انها توجد ضمن مكونات جدران الخلايا وكذلك اجزاء الخلايا (النواة ..المايتوكوندريا .. الخ.)

سؤال : اصل كلمة بروتين يوناني تتألف من مقطع .... وتعني الاول ومقطع ..... ويعني اهمية او اساس

ج / (Pro , tiens)

علل : تتشكل البرويتينات مصدرا أساسيا في غذاء الانسان .

ج : لانها المصدر الاول للحوامض الامينية التي يحتاجها الانسان لنموه .

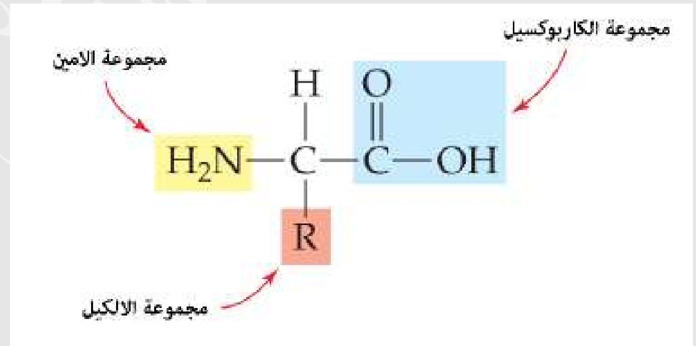
سؤال : المصدر الاساسي للبروتين هو .... (الاجسام الحية, الاجسام الميتة , العناصر الكيميائية)

العناصر المكونة لجزيئات البروتين :

تحتوي البروتينات على عناصر اساسية هي الكربون والهيدروجين والنتروجين واحيانا على عناصر ثانوية مثل الفسفور والكبريت .

الاحماض الامينية :

تعد الاحماض الامينية الوحدة الاساسية لبناء البروتين ومن صيغته البنائية يظهر ان هناك مجموعتين وظيفيتين تشترك فيهما جميع البروتينات ، وهما مجموعة الكربوكسيل COOH ومجموعة الامين NH_2 –



(تركيب بنائي لصيغة عامة للاحماض الامينية)

ان اختلاف الاحماض الامينية عن بعضها ناتج عن اختلاف مجموعة الالكيل R فيها . الامر الذي ادى بدوره الى اختلاف البروتينات عن بعضها البعض أي بسبب اختلاف انواع الاحماض الامينية واعدادها وترتيبها.

التفاعلات الاساسية للبروتينات :

تحتوي البروتينات في تركيبها الكيميائي على مجموعة كاربوكسيل حامضية ومجموعة امين قاعدية لذلك فهي تتفاعل مع الحوامض والقواعد .

علل: يمكن تجزئة البروتين الى الاحماض الامينية عند اضافة حامض غير عضوي او اضافة قاعدة غير عضوية .

ج : من الصيغة البنائية للبروتين فهو يحتوي على مجموعة كربوكسيل ذات صفات حامضية تستطيع ان تتفاعل مع القواعد غير العضوية ، ويحتوي ايضا على مجموعة امين ذات صفات قاعدية تستطيع ان تتفاعل مع الحوامض غير العضوية .

علل : يبذل الباحثون جهود كبيرة لمعرفة ترتيب الاحماض الامينية في البروتين .

ج / بهدف محاولة انتاج مشابه له في المختبر لتعويضه عند الحاجة لكون وظيفة البروتين تعتمد على نوع الاحماض الامينية المكونة له وترتيبها داخل بنية جزيئاته .

علل : يصعب فصل البرتينات عن بعضها بطرق كيميائية .

ج / لتشابه تركيبها الكيميائي وصفاتها الفيزيائية والكيميائية .

علل : تتخذ البروتينات اشكالا تختلف في وظيفتها وصفاتها الطبيعية .

ج : بسبب كبر حجمها .

سؤال : اعط امثلة مختلفة عن البروتينات .

1- **الهيموغلوبين في الدم**
2- **الكيراتين موجود في الشعر والاظافروالريش**
3- **الالبومين في البيض**
4- **الهورمونات مثل الانسولين في البنكرياس والثيروكسين في الدرقية**

الانزيمات مثل الببسين في المعدة والمالتيز في الاثني عشري والتربسين في البنكرياس

سؤال : اعط مثالا لمايأتي :

1- بروتين خيطي ج : الكرياتين في الشعر والصوف .

2- بروتين شبه كروية ج : البيض

سؤال : ما هي وظائف البروتينات ؟

للبروتينات وظائف اساسية في اجسام المخلوقات منها :

1 – لها دور كبير في بناء معظم خلايا الجسم واعادة ما تلف منها .

2 – تشكيل الدم ونقل الكثير من المواد في الدم .

3 – تشكيل الانزيمات .

4 – تشكيل الهورمونات

4-8: الانزيمات

تعريف الانزيمات

وهي صنف من البروتينات موجودة في جميع خلايا جسم الكائن الحي كعوامل مساعدة عضوية للتقليل من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل منه بدون انزيم . تتكون داخل الاجسام الحية وتتجدد باستمرار لانها تفقد فعاليتها بمرور الزمن وتتلف بالحرارة ويكون عملها ضمن نطاق معين من PH . وتعمل بصورة مستقلة ولها فاعلية في العمليات الحيوية كالهضم والتمثيل الغذائي وعملية التنفس .

صفات الانزيمات

1 – انها شديدة الحساسية .

2 – تتلف بالحرارة .

3 – تعمل ضمن نطاق معين من الـ pH .

4 – تفقد فعاليتها بمرور الزمن اثناء التفاعلات الحيوية الا انها تتجدد باستمرار .

عمل الانزيمات

تعمل الانزيمات كعامل مساعد للتقليل من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل , أي تكون طاقة التنشيط اوطأ مما هي عليه في حالة التفاعل بدون انزيم .

انواع الانزيمات من حيث الموقع

اولا : انزيمات داخلية وتعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القدرة على التنافذ خلال غشاء معين مثل الانزيمات التاكسدية .

ثانيا : الانزيمات الخارجية : يكون عملها خارج الخلية (بعد افرازها من الانسجة) مثل الانزيمات الهاضمة .

مضادات الانزيمات :

عبارة عن مواد تقوم بايقاف عمل الانزيمات .

علل : تعتمد الحياة على وجود الانزيمات .

جواب /لان الكثير من الفعاليات الحيوية مثل الهضم والتنفس والتمثيل الغذائي تعتمد على فعالية الانزيمات .

علل : تتكون الانزيمات داخل جسم الكائن الحي وتتجدد باستمرار..

الجواب : كونها تفقد فعاليتها بمرور الزمن اثناء التفاعلات الحيوية .

سؤال : عرف :

الانزيمات التاكسدية : وهي انزيمات داخلية تعمل داخل الخلية ليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين.

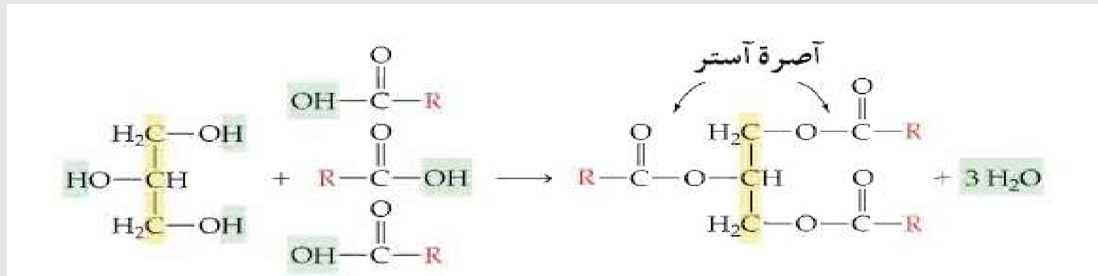
الانزيمات الهاضمة : وهي انزيمات خارجية تفرز من الانسجة وتعمل خارج الخلية .

8-5: الدهون (اللبيدات)

عبارة عن مركبات عضوية (بوليمرات) ذات ملمس دهني لا تذوب في الماء والمذيبات القطبية الاخرى لكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الايثر والكلوروفورم والبنزين . وتعتبر المادة الأساس التي يختزنها الجسم للحصول على الطاقة عند الحاجة اذ ان هضمها واكسدتها تؤدي الى تحرير طاقة . توجد في الكائنات الحيوانية ويطلق عليها اسم الشحوم الحيوانية وتكون صلبة في درجات الحرارة الاعتيادية وتوجد كذلك في الكائنات النباتية ويطلق عليها اسم الزيوت النباتية وتكون سائلة في درجات الحرارة الاعتيادية .

الاصل الكيميائي للدهون :

عبارة عن الاستر الثلاثي للكلسرين مع الحوامض الشحمية والتي تتكون من سلسلة كربونية طويلة لها مجموعة كربوكسيلية طرفية ويدعى هذا التركيب بثلاثي الكليسرايد . و تعد الحوامض الدهنية الوحدة البنائية (المونيمر) للدهون .



اهمية الدهون

1- تعد المادة الاساسية التي يخزنها الجسم للحصول على الطاقة (تمثل اغذية الطاقة الكامنة المخزونة في جسم الكائن الحي .
2- تدخل في صناعة الصابون والاصباغ والشموع .

علل : تمثل الدهون اغذية الطاقة المخزونة في جسم الكائن الحي ..

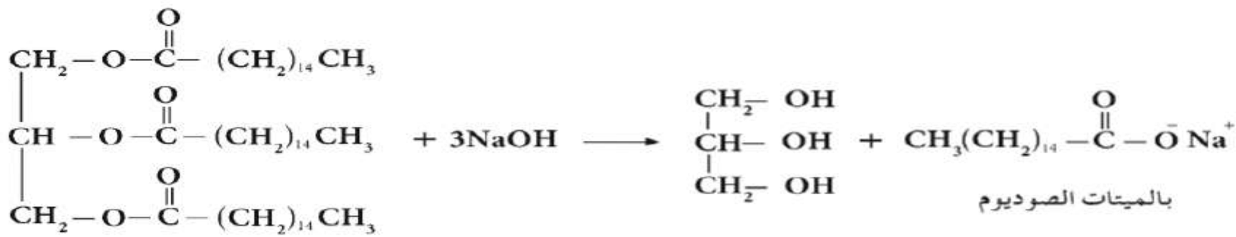
الجواب : لان هضمها واكسدتها يحرر كميات كبيرة من الطاقة .

6-8: الصابون

الصابون : عبارة عن ملح الصوديوم او البوتاسيوم لحامض دهني .نحصل عليه من عملية الصوبنة بفعل القواعد القلوية مثل NaOH و KOH مع الزيت او الدهن ويتوقف عمل الصابون على نوع القاعدة المستخدمة ونوع الزيت او الدهن .

عملية الصوبنة :

تتم بفعل احد القواعد القوية مثل KOH او NaOH على الزيت او الدهن ويضاف محلول ملح كلوريد الصوديوم فتتصلب مادة على شكل طبقة سميكة ترشح من خلال قطعة قماش لينتج الصابون ثم يغسل بالماء البارد للتخلص من بقايا الملح . ان نوعية الصابون الناتج من عملية الصوبنة تتوقف على نوع القاعدة المستخدمة ونوع الزيت فاستخدام هيدروكسيد الصوديوم ينتج صابون صلب اما استخدام هيدروكسيد البوتاسيوم فينتج صابون طري او سائل كما ان جودة الصابون تتوقف على نوعية الدهون المستخدمة .



تمرين 8-2 : لماذا لا يستخدم الكالسيوم او المغنسيوم بديلا عن الصوديوم في صناعة الصابون ؟

ج/ لان ايونات الكالسيوم والمغنسيوم من مسببات العسرة للماء فلا يرغو الصابون في الماء عند وجود تلك الايونات فيه لذا لا يمكن استخدام هذين العنصرين في صناعة الصابون .

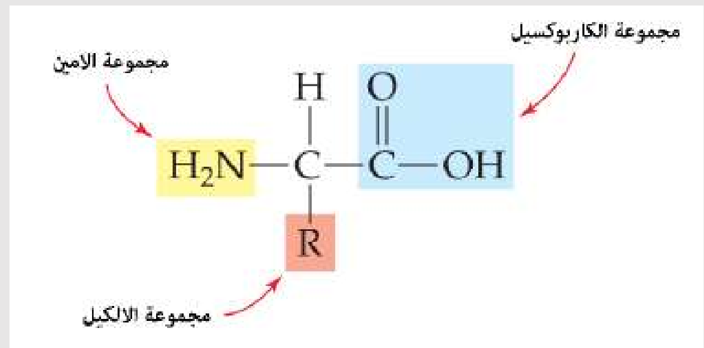
سؤال : اذكر الاصل الكيميائي او التركيب الكيميائي لكل من :

1- الدهون 2 – البروتين 3 – الكربوهيدرات

الجواب : 1 -استرات 2 - احماض امينية 3 – الديهايد متعدد الهيدروكسيل او كيتون متعدد الهيدروكسيل

تمرين 8-1 : ان البروتينات مواد ذات صفات قاعدية – حامضية (امفوتيرية) .. علل

ج/ لان اساس البروتينات هو الحوامض الامينية التي تتكون من مجموعة الامين القاعدية ومجموعة الكربوكسيل الحامضية وبذلك تمتلك صفات حامضية وقاعدية تبع ذلك ويمكن ان تتفاعل مع الحوامض والقواعد فلها سلوك امفوتيري .



الصيغة العامة للاحماض الامينية

8-6: اجوبة اسئلة الفصل الثامن

س 8-1 : اختر الاجابة الصحيحة مما ياتي :

الحل : 1 – أ   2 - ج   3 - ب   4 - ج

س 8-2 علل مما ياتي

أ – يعد سكر الفركتوز من السكريات المختزلة .

جواب - ان وجود مجاميع الهيدروكسيل الى جانب مجموعة الكربونيل الكيتونية يكسبه تفاعلات مثيلة لتفاعلات الكحولات والكيتونات وقابليته للتاكسد بمحلول فهلنك او كاشف تولن التي يخالف فيها الكيتونات .

ب – تتفاعل البروتينات مع الحوامض والقواعد .

جواب / كونها تحتوي في تركيبها الكيميائي على مجموعة كربوكسيل حامضية ومجموعة امين قاعدية

جـ - يصعب فصل البروتينات بطرق كيميائية بسيطة .

جواب / لتشابه تركيبها الكيميائي وصفاتها الفيزيائية والكيميائية .

س 8-3 : اشتبه عليك محلولان احدهما نشأ والاخر كلوكوز . فكيف تميز بينهما في المختبر ؟

جواب / يمكن التمييز بينهما باستخدام محلول اليود الذي يعطي لونا ازرق مع النشأ . اما الكلوكوز فلا يعطي هذا الكشف .

س 8-4 اكمل الجدول الاتي

وجه المقارنة	الكلوكوز	الفركتوز
الصيغة الجزيئية	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
الصيغة البنائية المفتوحة	راجع الصيغة ص 299	راجع الصيغة ص 300
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة المفتوحة	O || - C - H مجموعة الديهايد - OH مجموعة هيدروكسيل	O || - C - مجموعة كربونيل كيتون - OH مجموعة هيدروكسيل
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة الحلقية (المغلقة)	C – O – C مجموعة ايثر - OH مجموعة هيدروكسيل	C – O – C مجموعة ايثر - OH مجموعة هيدروكسيل

إنَّ فهم واستيعاب المادة لا يتأتيان مطلقاً من القراءة الأولى . فهي لا تهئ الفهم الواضح والادراك العميق لها . لذا فعند انتهائك من قراءة هذه المادة انصحك بالشروع في دراستها من جديد , فان ما حصلت عليه من مطالعتها سيساعدك عند دراستك لها من جديد على فهم الكثير من مضامينها بوضوح اكثر ومعالجة ادق .

(جابر اليوسف)